This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
0

Digitized by Google

R. 293151
AP46

REVUE
SCIENTIFIQUE
ET INDUSTRIELLE.

Digitized by Google

11 1a
854

IMPRIMERIE DE BOURGOGNE ET MARTINET, RUE JACOB, 30.

Digitized by Google

REVUE
SCIENTIFIQUE
ET INDUSTRIELLE

SOUS LA DIRECTION

Du docteur QUESNEVILLE,
FABRICANT DE PRODUITS CHIMIQUES ET RÉACTIFS,
SUCCESSEUR DE N.-L. VAUQUELIN DE L'INSTITUT.

Tome 7. — Deuxième série.
(VINGT-TROISIÈME DE LA COLLECTION.)

A PARIS,
CHEZ LOUIS COLAS,
LIBRAIRE-ÉDITEUR, RUE DAUPHINE, 32;
ET CHEZ GŒTZ, A PHILADELPHIE.
1845.

Digitized by Google

Digitized by Google

BIBLIOTECA

REVUE SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE.

REVUE

DES JOURNAUX FRANÇAIS ET ÉTRANGERS,

PAR E. KOPP.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur le genre anéthol, par M. Gerhardt.

(Traité de chimie organique par Gerhardt, t. II, p. 161, et Comptes-rendus mensuels, par Laurent et Gerhardt, 1845, numéro 3.)

Le genre anéthol est isomère du genre cuminol. On connaît plusieurs huiles essentielles dont le principe oxigéné présente la même composition et les mêmes réactions chimiques; deux de ces huiles s'extraient des plantes appartenant à la famille des ombellifères, ce sont les essences d'anis (*pimpinella anisum*) et de fenouil (*anethum fœniculum*); une troisième provient d'une magnoliacée, c'est l'essence de badiane ou d'anis étoilé (*silicium anisatum*); une quatrième enfin s'extrait d'une composée, c'est l'essence d'estragon (*artemisia dracunculus*). Ces huiles renferment en outre une certaine quantité d'un hydrogène carboné, qui diffère probablement pour chacune d'elles. Elles offrent de légères différences sous le rapport de quelques caractères physiques.

Ainsi, par exemple, l'essence d'anis se concrète presque entièrement par le froid, tandis que les autres résistent à un froid beaucoup plus intense avant de se solidifier; de plus, leur odeur n'est pas tout-à-fait la même. Mais elles se ressemblent par les propriétés suivantes :

Digitized by Google

Traité par l'acide nitrique, leur principe oxigéné se dédouble en hydrure d'anisyle et acide oxalique (Cahours).

$$C^{10}H^{12}O + O^6 = C^8H^8O^2 + C^2H^2O^4, H^2O.$$

Essence d'anis. Hydrure d'anisyle. Acide oxalique.

Une oxidation plus avancée donne naissance à l'acide anisique.

$$C^{10}H^{12}O + O^7 = C^8H^8O^3 + C^2H^2O^4, H^2O.$$

Essence d'anis. Acide anisique. Acide oxalique.

Mélangé avec de l'acide sulfurique concentré ou avec certains chlorures, leur principe oxigéné s'y unit en les colorant en rouge, et l'eau décompose le produit en en séparant une nouvelle modification isomère, sous la forme de caillots blancs et résinoïdes.

Enfin, quand on distille leur principe oxigéné avec du chlorure de zinc, il passe une autre modification isomère, liquide, dont l'odeur est la même pour les quatre essences, et qui a la propriété de se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, en produisant une combinaison copulée (genre sulfanéthate).

Anéthol normal.

$C^{10}H^{12}O$ (Dumas, Cahours, Gerhardt).

Les différentes combinaisons sont :

A. *Essence concrète d'anis, de fenouil et de badiane.*

Suivant M. Cahours, l'essence d'anis brute du commerce renferme plus des quatre cinquièmes de matière solide. On exprime celle-ci entre des doubles de papier joseph, jusqu'à ce que celui-ci cesse d'être taché, puis on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans de l'alcool de 0,85. On obtient ainsi des lamelles douées de beaucoup d'éclat, d'une densité à peu près égale à celle de l'eau; elle possède une odeur d'anis beaucoup plus faible et plus agréable que celle de l'huile brute. Elle est très friable, surtout à 0°, entre en fusion vers 18°, et bout à 222°, en se volatilisant complétement; toutefois elle jaunit un peu. La densité de la vapeur a été trouvée égale :

A 245°	5,93
260°	5,73
270°	5,64
325°	5,22
338°	5 19

Digitized by Google

M. Laurent a trouvé, pour la densité de la vapeur de l'essence d'estragon :

A 230°	6,157

M. Gerhardt a obtenu :

A 289°	5,39
306°	5,28

La densité de la vapeur calculée :

$$\frac{C^{20}H^{12}O}{2} = 5,11.$$

On voit qu'il faut prendre la densité de la vapeur de l'anéthol en moins à 100° au-dessous de son point d'ébullition, pour la trouver en accord avec le calcul.

L'essence concrète exposée à l'air à l'état solide n'éprouve pas d'altération ; mais si elle est maintenue à l'état liquide, elle s'altère peu à peu et finit par prendre la propriété de cristalliser, et même par se résinifier complétement.

L'essence d'anis concrète absorbe l'acide hydrochlorique gazeux, en produisant une combinaison [$C^{10}H^{12}O$, HCl] renfermant 39,80 p. c. d'acide hydrochlorique.

Lorsqu'on agite cette essence avec de petites quantités d'acide sulfurique concentré, elle s'échauffe beaucoup en se colorant en rouge ; l'eau décolore le produit en mettant en liberté la modification (D).

L'acide phosphorique, le chlorure antimonique, le chloride stannique, se comportent de la même manière.

L'acide nitrique fournit, suivant son degré de concentration, de l'anysile (hydrure d'anisyle) :

$$C^8H^8O^2 ;$$

de l'anisate normal (acide anisique),

$$C^8H^8O^3 ;$$

ou de l'anisate nitrique (acide nitranisique),

$$[C^8(H^7NO^2)O]^3 ;$$

et de l'acide oxalique,

$$[C^2H^2O^4].$$

Digitized by Google

Ordinairement on obtient aussi une matière résinoïde, de l'anéthol binitrique (nitraniside),

$$C^{10}(H^{10}NO^{2})O?$$

Par l'action du chlore sur l'essence d'anis, on obtient successivement plusieurs corps chlorés appartenant au genre anéthol, et parmi lesquels M. Cahours a observé l'anéthol trichloré :

$$[C^{10}(H^{9}Cl^{3})O].$$

Le brome produit aisément l'anéthol tribromé :

$$C^{10}(H^{9}Br^{3},O.$$

Les alcalis caustiques, en dissolution concentrée et bouillante, n'exercent aucune action sur l'essence d'anis ; mais si on la chauffe avec de la chaux potassée à la température à laquelle elle entre en ébullition, il se produit une petite quantité d'un acide particulier qui n'a pas encore été examiné suffisamment.

Tout ce qui vient d'être dit s'applique également à la matière concrète des essences de fenouil et de badiane. L'anéthol normal y est accompagné d'une plus grande quantité d'hydrogène carboné (Blanchet et Sell, Cahours).

B. *Essence de fenouil amer.*

Cette essence se compose de deux principes huileux, dont l'un, le moins volatil, peut s'obtenir assez facilement à l'état de pureté à l'aide de la distillation. Cette modification de l'anéthol normal est liquide, même à — 10°; sa densité est un peu moindre que celle de l'eau ; elle entre en ébullition à 225°. Traitée par l'acide nitrique, elle donne les mêmes produits que la modification A.

Avec le brome, elle donne un produit liquide et visqueux, difficile à purifier. Quant à la partie la plus volatile de l'essence de fenouil, elle constitue un hydrogène carboné qui paraît rentrer dans le genre camphène, et qui a la propriété singulière de s'unir directement au bi-oxide d'azote en produisant une combinaison cristallisée :

$$C^{15}H^{24}N^{4}O^{4}.$$

C. *Essence d'estragon.*

Cette essence a été analysée par MM. Laurent et Gerhardt.

Ce dernier a constaté qu'elle se compose en plus grande partie

Digitized by Google

d'une modification liquide de l'anéthol normal, modification qui se comporte, sous l'influence de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique et des chlorures, absolument comme la modification solide A. La proportion de l'hydrogène carboné contenu dans l'essence d'estragon n'est pas forte : aussi l'essence brute bout seulement vers 200°, et ce point s'élève peu à peu.

D. *Anisoïne.*

Lorsqu'on verse du bichlorure d'étain sur l'essence d'anis ou d'estragon, elle s'épaissit immédiatement et fournit une masse poisseuse et rouge, dans laquelle on aperçoit quelques aiguilles cristallines.

Cette combinaison se détruit par l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. On la délaie dans l'eau, qui en précipite l'anisoïne, et l'on dissout celle-ci dans l'éther bouillant.

Par l'évaporation spontanée, l'éther la dépose à l'état de cristaux mamelonnés tellement microscopiques, qu'on n'en reconnaît la texture qu'à la loupe. Ces cristaux brûlent sur la lame de platine sans laisser de résidu.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution éthérée, cette même modification s'en précipite à l'état d'un magma blanc, caillebotteux.

On peut aussi l'obtenir au moyen du chlorure antimonique.

A cet effet, on dissout à chaud ce chlorure dans l'essence, tant qu'elle en prend, en se colorant en rouge. On fait ensuite bouillir la masse pendant quelques minutes avec beaucoup d'eau ; elle devient ainsi tout-à-fait blanche et se dépose au fond du ballon. On recueille ce dépôt sur un filtre, et après l'avoir bien lavé on l'exprime fortement ; il présente alors l'aspect d'une masse jaunâtre, qui se laisse tirer en fils. On la délaie dans très peu d'éther, et l'on précipite la solution filtrée par de l'alcool faible (Gerhardt).

Le même corps se produit si l'on agite l'essence d'anis (Cahours) ou l'essence d'estragon (Gerhardt) avec de petites quantités d'acide sulfurique, et qu'on décompose la masse par l'eau.

On étale l'essence sur une grande assiette, et ensuite on y fait arriver l'acide sulfurique goutte à goutte en agitant le mélange.

La combinaison s'effectue immédiatement avec dégagement de chaleur et coloration de la masse en rouge. Si l'on opère avec soin, le tout se concrète et présente, après le refroidissement, une masse dure et cassante qu'on lave à l'eau bouillante.

Celle-ci laisse une masse jaune et résinoïde ; elle se charge de l'acide sulfurique, ainsi que d'une petite quantité d'un acide co-

Digitized by Google

pulé. La faible proportion d'hydrogène carboné que contient l'essence d'estragon ne gêne pas cette préparation; il se volatilise en majeure partie en faisant bouillir la résine avec de l'eau. Il faut surtout avoir soin d'éviter un excès d'acide sulfurique, qui dissout le corps résinoïde.

Si l'on emploie de l'acide sulfurique en grand excès, il se produit un acide copulé (acide sulfodraconique de M. Laurent) qui se dissout dans l'eau, en même temps qu'une portion d'essence plus ou moins altérée vient surnager.

Obtenue d'une manière ou de l'autre, la modification D de l'anéthol normal se présente sous la forme d'une substance solide, parfaitement blanche, inodore, fusible au-dessus de 100°, plus dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, à peine soluble dans l'alcool, même à chaud, plus soluble dans l'éther et dans les huiles essentielles. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge, et l'eau la précipite de cette dissolution.

Par l'évaporation spontanée, la dissolution éthérée l'abandonne sous forme d'aiguilles ou de mamelons cristallins.

Il paraît néanmoins que ce corps ne possède plus le même équivalent que l'essence d'anis ou d'estragon. Sa molécule s'est peut-être doublée ou triplée, comme, par exemple, celle de la benzoïne, par rapport à l'essence d'amandes amères; du moins, on ne peut plus distiller cette variété résinoïde, sans qu'elle produise une ou deux autres variétés isomères, qui n'en diffèrent que sous le rapport physique.

Quand elle est impure et qu'on la distille, elle se transforme presque tout entière en une huile liquide E. Soumise à la distillation dans un état de pureté plus grande, elle donne en même temps des cristaux d'un autre isomère F.

Une solution bouillante de potasse caustique n'attaque pas la modification O.

Variété liquide E.

L'essence d'estragon et celle d'anis peuvent être converties en une modification isomère, qui présente, pour toutes deux, les mêmes caractères physiques. Cet isomère est à ces deux essences ce que le térébène est à l'essence de térébenthine et à l'essence de citron.

Voici comment on le prépare : on fait fondre du chlorure zincique dans une cornue tubulée et l'on y fait arriver goutte à goutte, par un tube effilé fixé dans la tubulure, l'essence qu'on veut mo-

Digitized by Google

difier ; celle-ci se combine avec le chlorure en rougissant. Par l'application d'une plus forte chaleur, la combinaison se détruit, et il passe alors une huile incolore chargée de cristaux (F). Si on fait repasser le produit deux ou trois fois sur le chlorure de zinc, les cristaux se modifient à leur tour, et l'on finit par n'avoir que l'huile (E), mais en même temps il reste beaucoup de charbon.

Quand on emploie de l'essence d'anis, on n'obtient d'abord presque que des cristaux (F), tandis qu'avec l'estragon l'huile E prédomine. C'est cette même huile qui se forme par la distillation sèche de la modification (D).

Obtenue d'une manière ou d'autre, elle est incolore et limpide, son odeur rappelle celle de l'anis, mais en même temps elle est un peu vineuse; sa densité à l'état liquide est de 0,954 à 25°; son point d'ébullition = 206. La densité de sa vapeur prise à 247° = 5,75, et à 297° = 5,35.

Ce qui distingue surtout la modification (E) des variétés précédentes, c'est la manière dont elle se comporte avec l'acide sulfurique concentré. Quand on la mélange avec ce dernier, elle prend immédiatement une couleur cramoisie très belle; le mélange, abandonné à lui-même dans un flacon bouché, devient homogène et transparent, et prend la consistance de la mélasse. Délayé dans de l'eau, ce produit s'y dissout entièrement, la coloration rouge disparaît, et la solution devient laiteuse, mais il ne se précipite aucune trace d'un corps solide. Si l'on a employé volumes égaux d'acide sulfurique et d'huile, tout reste dissous, et l'on a en solution un acide copulé nouveau, l'*acide sulfanéthique*.

On étend d'eau et l'on sature par du carbonate de baryte; le mélange, étant filtré, donne la solution d'un sel de baryte.

Ce sel ne s'obtient pas cristallisé; il se dessèche en une masse gommeuse et jaunâtre, qui ne présente aucune texture cristalline.

Il est fort soluble dans l'eau et se dissout assez bien dans l'alcool, surtout à chaud. Sa formule est :

$$C^{10}(H^{11}Ba)SO^4 + aq. \text{ (l'oxide barytique} = Ba^2O.)$$

La solution aqueuse du sulfanéthate barytique ne précipite pas les nitrates de chaux, de plomb et d'argent, mais elle présente une réaction caractéristique avec les persels de fer. Quand elle est bien neutre, elle leur communique une couleur d'encre, en même temps qu'il se produit un léger précipité brun. L'ammoniaque, la potasse, l'acide hydrochlorique, font disparaître la coloration violette.

Le sulfanéthate plombique s'obtient sous la forme d'un corps

Digitized by Google

amorphe, qui ressemble à la gomme arabique, et qui est fort soluble dans l'eau.

Soumis à la distillation sèche, les sulfanéthates se charbonnent et dégagent une huile qui n'est autre chose que la variété (E) de l'anéthol.

Variété cristallisable F.

Quand on distille l'anisoïne, il passe, outre l'huile (E), une petite quantité de cristaux qui se condensent déjà dans le col de la cornue.

On les obtient en grande quantité quand on fait passer l'essence d'anis une seule fois sur du chlorure de zinc; on recueille la masse butyreuse sur un filtre et on l'épuise à froid par l'alcool, qui se charge de toutes les matières huileuses.

Ces cristaux ne fondent pas encore à 100°; par une plus forte chaleur, ils fondent et distillent incolores, en se déposant à l'état cristallisé dans le col de la cornue; fondus, ils se prennent, par le refroidissement, en mamelons radiés.

Les variétés (D) et (F) pourraient bien être des cas d'homodesmidie et avoir pour équivalent une formule double de celle des essences,

$$C^{20}H^{24}O^{2}.$$

Ce même système $C^{10}H^{12}O$ se présente aussi dans l'espèce normale du genre cuminol, renfermée dans l'essence de cumin; mais là ses propriétés sont toutes différentes. On sait, en effet, que le cuminol normal se concrète avec la potasse en fusion, en développant du gaz hydrogène et en se transformant en cuminate. Les différentes variétés de l'anéthol n'en donnent pas.

Quelques faits qui suivent sembleraient indiquer que, dans les circonstances convenables, ces variétés se convertiraient sinon en cuminates, au moins en sels isomères des cuminates.

Action de la potasse sur l'anéthol.

Quand on mélange de l'essence d'anis, de fenouil ou d'estragon avec de la chaux potassée, et qu'on chauffe au bain d'huile, elle passe sans altération presque en totalité.

Il en est de même de la variété (E).

On réussit mieux si on expose le mélange à l'action de la chaleur

Digitized by Google

dans un tube scellé à la lampe. Si on le maintient pendant quelques heures entre 280 et 300°, la matière est fort bien attaquée, mais l'expérience n'est pas sans danger; car il se développe en même temps un gaz qui est probablement de l'hydrogène, et qui exerce une très forte pression sur les parois du tube. Quand on dissout dans l'eau le produit de l'action de la chaux potassée sur l'essence d'estragon, et qu'on ajoute de l'acide hydrochlorique, il se précipite des flocons blancs ou jaunâtres et cristallins. Dissous dans l'eau bouillante, ils se déposent, par le refroidissement, à l'état de paillettes cristallines. Ces cristaux fondent déjà à 96°. Ils se subliment en paillettes très ténues et miroitantes.

Les deux modifications solides (D) et (F) sont attaquées à 300°, dans les circonstances ordinaires, par la chaux potassée. Il se dégage de l'hydrogène, et le produit donne par l'acide chlorhydrique des flocons jaunes qui s'agglomèrent en une masse résinoïde.

Recherches sur l'acide anisique et ses dérivés, par M. Cahours.

(Ann. de chim. et de phys., 1845, numéro 8.)

En traitant l'essence d'anis par de l'acide nitrique faible, il se produit au commencement de la réaction une huile pesante, de couleur rougeâtre, qui se précipite au fond de la liqueur nitrique, et qui présente à la température ordinaire la consistance d'une huile épaisse.

Cette huile, privée de l'excès d'acide nitrique par des lavages à l'eau, et soumise à une distillation ménagée, fournit deux produits : l'un, solide, cristallisable, n'est autre que l'acide anisique; l'autre est liquide, pesant, assez fluide, de couleur rougeâtre. On les sépare par une solution faible et froide de potasse caustique, qui dissout l'acide et laisse l'huile intacte.

Cette dernière, lavée à plusieurs reprises à l'eau pure, puis soumise à deux ou trois rectifications ménagées, peut être obtenue parfaitement pure.

Anisyle (hydrure d'anisyle).

M. Cahours a appelé ce produit hydrure d'anisyle, à cause des analogies qu'il présente avec l'essence d'amandes amères et l'hydrure de salicyle (nous le désignons simplement par le nom d'anisyle). — L'anisyle est un liquide d'une couleur ambrée qui fonce

Digitized by Google

avec le temps, d'une odeur aromatique rappelant celle du foin, d'une saveur brûlante; sa densité = 1,09 à 20°; le point d'ébullition = 253 à 255°. L'eau en dissout une faible proportion en en contractant l'odeur; l'alcool et l'éther la dissolvent en toute proportion. La potasse, même concentrée, ne le dissout pas à froid; par une ébullition soutenue, il finit par disparaître entièrement; avec l'hydrate de potasse fondu, il y a dégagement d'hydrogène et formation d'acide anisique.

L'acide sulfurique concentré dissout l'anisyle, en se colorant en rouge foncé; l'eau le précipite de cette dissolution.

Il absorbe l'oxigène de l'air, en formant de l'acide anisique.

$$\underset{\text{Anisyle.}}{C^8H^8O^2}+O = \underset{\text{Ac. anisique.}}{C^8H^8O^3}.$$

L'acide nitrique faible donne naissance au même produit; l'acide nitrique fumant forme avec lui un produit cristallisable.

Sa composition est représentée par la formule :

$$C^{16}H^{16}O^4=2(C^8H^8O^2).$$

Outre l'anisyle, il se forme dans la réaction qui lui donne naissance de l'acide oxalique, de l'acide anisique et un acide cristallisable oxigéné, qui fond dans l'eau bouillante.

Bromure d'anisyle (anisyle monobromé).

Lorsqu'on fait arriver du brome goutte à goutte dans l'anisyle, la matière s'échauffe fortement, du gaz chlorhydrique se dégage et le tout se prend en masse. On lave le produit rapidement avec de l'éther pour dissoudre une matière huileuse, on exprime le résidu et on le fait cristalliser dans l'éther. Ce sont des aiguilles blanches, soyeuses, qui se laissent distiller presque sans altération.

Sa composition est :

$$C^{16}(H^{14}Br^2)O^4=2[C^8(H^7Br)O^2].$$

Par l'action d'une solution concentrée de potasse, l'anisyle monobromé se transforme en bromure de potassium et en acide anisique, qui reste uni à l'alcali.

$$C^{16}(H^{14}Br^2)O^4+2(KO, H^2O)=Br^2K+C^{16}H^{14}O^5, KO+H^2O.$$

Il faut éviter, dans la préparation de ce produit, un excès de brome; car dans ce cas la matière organique perd une nouvelle quantité d'hydrogène et gagne du brome en proportion.

Digitized by Google

Le chlore présente des phénomènes de substitution analogues.

Anishydramide.

L'ammoniaque exerce sur l'anisyle une action analogue à celle qu'elle produit avec l'essence d'amandes amères, etc.

Lorsqu'on place dans un flacon bouché un volume d'anisyle et 4 à 5 vol. d'ammoniaque liquide concentrée, on voit peu à peu des cristaux très nets et très brillants se déposer au fond du liquide huileux ; au bout d'un certain temps, le tout s'est solidifié.

On exprime le produit fortement pour enlever un peu d'huile interposée, et on le fait cristalliser dans l'alcool ou l'éther.

L'anishydramide cristallise en prismes durs, incolores et friables ; elle possède une odeur assez faible et est insoluble dans l'eau.

L'acide chlorhydrique concentré la dissout à chaud et l'abandonne par le refroidissement. Sa formule est :

$$C^{24}H^{24}N^2O^3.$$

3 équivalents d'anisyle et 2 éq. d'ammoniaque donnent naissance à 1 éq. du composé, et 3 éq. d'eau sont éliminés.

$$3[C^8H^8O^2]+2NH^3=C^{24}H^{24}N^2O^3+H^6O^3$$
$$C^{24}H^{24}O^6+N^2H^6=C^{24}H^{24}N^2O^3+3(H^2O).$$

3 d'anisyle. Anishydramide.

Acide anisique (acide draconique).

$$C^{16}H^{16}O^6=C^{16}H^{14}O^5+H^2O.$$

L'anisyle ne s'altère pas à froid avec les alcalis caustiques à l'abri du contact de l'air ; si l'oxigène intervient, la matière s'acidifie peu à peu et passe à l'état d'acide anisique.

Avec la potasse en fusion, il y a en outre dégagement d'hydrogène.

$$C^{16}H^{16}O^4+KO, H^2O=C^{16}H^{14}O^5, KO+H^4.$$

Les anisates alcalins et terreux sont cristallisables et solubles dans l'eau ; ceux de plomb, mercure, argent, sont insolubles à froid, mais se dissolvent en petite quantité dans l'eau bouillante, dont ils se déposent sous forme cristalline ; le sel de plomb affecte alors la forme d'écailles d'un blanc très éclatant ; le sel d'argent se dépose en fines aiguilles.

Digitized by Google

Le sel ammoniacal préparé directement donne, par l'évaporation spontanée, de grands cubes analogues au sel marin.

Sa formule est :

$$C^{16}H^{16}O^{6}+N^{2}H^{6}=C^{16}H^{14}O^{5},N^{2}H^{8}O.$$

Ether anisique.

On sature de l'alcool absolu, chauffé à 50 ou 60°, d'acide anisique, et on y fait passer un courant de gaz chlorhydrique; la liqueur fumante dépose par l'eau de l'acide anisique intact; mais en la distillant il passe d'abord de l'éther hydrochlorique, puis de l'alcool, et en dernier lieu une huile pesante, qu'on lave successivement avec une solution de carbonate de soude et avec de l'eau, qu'on fait sécher sur du chlore calcique et qu'on distille ensuite.

Ainsi préparé, l'éther anisique se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur analogue à celle de l'essence d'anis. Sa saveur est chaude et aromatique; il est plus dense que l'eau et bout à 250 — 255°.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, ne s'altère pas en vases clos, mais s'acidifie à la longue au contact de l'air. Une solution bouillante de potasse caustique y régénère l'alcool et l'acide anisique.

Sa formule donc est :

$$C^{20}H^{24}O^{6}=C^{16}H^{14}O^{5}+C^{4}H^{10}O.$$

Sous l'influence du chlore, du brome et de la vapeur nitreuse, 1 éq. de ces corps se substitue à 1 éq. d'hydrogène.

L'ammoniaque liquide donne à la longue avec l'éther anisique un beau produit cristallisé, qui est probablement l'*anisamide*.

Anisate de méthylène.

$$C^{18}H^{20}O^{6}=C^{16}H^{14}O^{5}+C^{2}H^{6}O.$$

En mélangeant 2 p. d'esprit de bois anhydre, 1 p. d'acide anisique et 1 p. d'acide sulfurique, il se développe une couleur rouge carmin très riche. En soumettant ce mélange à une distillation ménagée, il passe dans le récipient d'abord de l'esprit de bois, puis une huile pesante, qui ne tarde pas à se concréter. On lave avec une solution de carbonate sodique, et on fait cristalliser dans l'alcool ou l'éther.

Digitized by Google

Ainsi préparé, l'anisate de méthylène se présente sous la forme de larges écailles blanches et brillantes. Il fond entre 46 et 47° et peut être distillé à une température élevée sans altération. Ses autres propriétés ressemblent tout-à-fait à celles de l'éther anisique.

Il ne forme pas avec la soude et la potasse des combinaisons salines à la manière du salicylate de méthylène.

Il est isomère avec l'éther salicylique.

Avec le chlore, le brome, la vapeur nitreuse, il donne des produits de substitution et paraît se comporter avec l'ammoniaque comme l'éther salicylique (anisique).

Acide anisique monobromé.

$$C^{16}(H^{14}Br^2)O^6.$$

Cet acide, déjà décrit par M. Laurent (acide bromodraconique), s'obtient en versant du brome sur l'acide anisique; la masse s'échauffe, il se dégage de l'acide bromhydrique, et il se forme un produit jaune-rougeâtre, qu'on lave à l'eau, et qu'on fait ensuite dissoudre dans l'alcool bouillant.

Il s'en dépose des aiguilles cristallines, qu'on exprime et qu'on fait recristalliser pour les avoir blanches et brillantes.

Cet acide fond à 204° environ et peut être distillé sans altération.

Il est très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et très soluble dans l'éther.

Il forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque des sels solubles et cristallisables. L'acide anisique monobromé distillé, la chaux se décompose; il en est de même en soumettant un bromanisate alcalin à la chaleur; on obtient dans l'un et l'autre cas un carbonate alcalin pour résidu, tandis qu'il distille un produit huileux qui est l'*anisol monobromé*.

$$\underset{\text{Ac. bromanisique.}}{C^{16}(H^{14}Br^2)O^6} - C^2O^4 = \underset{\text{Anisol monobromé.}}{C^{14}(H^{14}Br^2)O^2}.$$

L'acide anisique monobromé est isomère avec le salicylate de méthylène monobromé.

$$C^{16}(H^{14}Br^2)O^6 = C^{14}\left\{\begin{matrix} H^8 \\ Br^2 \end{matrix}\right\}O^5 + C^2H^6O.$$

Digitized by Google

Acide anisique monochloré.

$C^{16}(H^{14}Cl^2)O^6$.

Cet acide (l'acide chlorodraconique de M. Laurent) s'obtient par l'action directe du chlore sec sur l'acide anisique réduit en poudre. Il se dégage du gaz hydrochlorique; on lave le produit avec de l'eau et on le fait cristalliser dans l'alcool de 40°.

L'acide anisique monochloré se présente sous forme d'aiguilles fines et douées de beaucoup d'éclat. Il est insoluble dans l'eau et se dissout assez facilement dans l'alcool et l'éther, surtout à l'aide de la chaleur. Il fond à 176° environ et peut être distillé sans altération. L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une double chaleur et l'abandonne, par le refroidissement, sous forme de fines aiguilles. L'eau ajoutée à cette dissolution peut le précipiter entièrement. Il forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque, des sels solubles et cristallisables.

Soumis à la distillation sèche, le chloranisate de potasse se décompose; il se dégage une matière liquide contenant du chlore, et qui probablement est de l'*anisol monochloruré*.

$C^7(H^7Cl)O$.

La cornue renferme un résidu de carbonate de potasse mêlé de charbon.

L'acide anisique monochloré est isomère avec le salicylate de méthylène monochloré.

Ether anisique monobromé.

$$C^{20}H^{22}Br^2O^6 = C^{16}\left\{\begin{matrix} H^{12} \\ Br^2 \end{matrix}\right\}O^5 + C^4H^{10}O.$$

On peut l'obtenir par deux procédés :

1° On verse du brome goutte à goutte dans de l'éther anisique pur et anhydre; le liquide s'échauffe, il se dégage de l'acide bromhydrique, et bientôt la masse entière se solidifie.

2° On fait passer un courant de gaz hydrochlorique à travers une dissolution d'acide bromanisique dans l'alcool absolu.

Le produit brut, lavé, exprimé et cristallisé dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles fines, brillantes et assez longues.

Il fond à une température assez basse, et se volatilise à une température plus élevée.

Digitized by Google

L'eau ne le dissout pas; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Un excès de brome ne paraît pas l'altérer.

La potasse régénère de l'alcool et de l'acide anisique monobromé.

Ether anisique monochloré.

$$C^{20}H^{22}Cl^2O^6 = C^{16}(H^{12}Cl^2)O^5 + C^4H^{10}O.$$

Le chlore exerce sur l'éther anisique une action toute semblable à celle du brome. Lorsqu'on verse cet éther dans un flacon de chlore bien sec, il se dépose bientôt sur les parois une substance cristallisée en aiguilles brillantes. On les purifie par une ou deux cristallisations dans l'alcool.

Ether nitranisique.

$$C^{20}H^{22}N^2O^{10} = C^{16}(H^{12}, N^2O^4)O^5 + C^4H^{10}O.$$

On peut l'obtenir par deux procédés :

1° On sature du gaz hydrochlorique, de l'alcool absolu, tenant en solution de l'acide nitranisique, et maintenu à une température de 60 à 70° environ. Si l'on ajoute alors de l'eau à la liqueur alcoolique, il se sépare une matière jaunâtre sous forme de flocons épais et volumineux. On les lave d'abord avec une eau ammoniacale, puis avec de l'eau pure, on les exprime et on les fait cristalliser dans l'alcool.

2° On mêle parties égales d'acide nitrique fumant et d'éther anisique.

L'éther se dissout avec dégagement de chaleur; en ajoutant de l'eau, il se sépare des flocons qu'on purifie comme précédemment.

L'éther nitranisique purifié se présente sous forme de larges tables très éclatantes et d'une grande beauté. Il fond à 98 — 100°; il est insoluble dans l'eau; l'alcool le dissout à chaud, mais le laisse déposer presque en entier par le refroidissement. La potasse, en solution alcoolique, régénère rapidement de l'alcool et de l'acide nitranisique.

L'acide sulfurique concentré le dissout à froid, mieux à chaud; par le refroidissement, une partie se sépare sous forme cristalline, l'eau en sépare tout l'éther. Le brome n'exerce aucune action sur ce produit.

Le chlore, le brome, l'acide nitrique, se comportent avec l'anisate de méthylène comme avec l'éther anisique.

Digitized by Google

Bromanisate de méthylène (anisate de méthylène monobromé).

$$C^{18}H^{18}Br^2O^6 = C^{16}(H^{12}Br^2)O^5 + C^2H^6O.$$

Il peut s'obtenir de deux manières :

1° En versant du brome goutte à goutte sur l'anisate de méthylène; la température s'élève, la matière fond en dégageant du gaz bromhydrique, et l'on obtient par le refroidissement une masse jaune-rougeâtre.

2° On fait bouillir pendant un quart d'heure une solution d'acide anisique monobromé dans l'esprit de bois pur avec un peu d'acide sulfurique concentré. On précipite par l'eau des flocons abondants.

La matière impure, provenant des deux préparations, est lavée à l'eau, exprimée, desséchée et cristallisée dans l'alcool.

Le bromanisate de méthylène se présente sous forme de petits prismes incolores et transparents; il fond à une température peu élevée; l'eau ne le dissout point; l'alcool et l'esprit de bois le dissolvent assez bien, l'éther un peu moins facilement.

Une solution concentrée de potasse régénère l'esprit de bois et l'acide.

Le *chloranisate de méthylène* se présente à l'état d'une combinaison cristalline.

Nitranisate de méthylène.

$$C^{18}H^{18}N^2O^{10} = C^{16}(H^{12}, N^2O^4)O^5 + C^2H^6O.$$

Il se sépare soit en éthérifiant l'acide nitranisique, en le faisant bouillir avec un mélange d'acide sulfurique concentré et d'esprit de bois, soit en dissolvant l'anisate de méthylène dans l'acide nitrique concentré. Il se présente sous la forme de larges lames jaunâtres, fusibles vers 100° et volatils sans altération.

Il est insoluble dans l'eau et assez peu soluble dans l'alcool et l'esprit de bois froids. La potasse le décompose.

Les séries anisique et salicylique présentent des cas d'isomérie nombreux et pleins d'intérêt : ainsi les éthers formés par l'acide anisique et ses dérivés avec l'esprit de bois possèdent la même com-

Digitized by Google

position que ceux qu'on obtient au moyen de l'acide salicylique et de l'alcool.

Cela doit être, puisque l'acide anisique ne diffère de l'acide salicylique que par C^2H^4 en plus, et l'esprit de bois de l'alcool par C^2H^4 en moins. En effet, on a :

$$\begin{array}{lcl} C^{16}H^{46}O^6 - C^2H^4 & = & C^{14}H^{12}O^6 \\ +C^2H^8O^2 + C^2H^4 & = & C^4H^{12}O^2 \\ -\ H^4O^2 & - & H^4O^2 \\ \hline C^{18}H^{20}O^6 & & C^{18}H^{20}O^6 \\ \text{Anisate de méthylène.} & & \text{Éther salicylique.} \end{array}$$

Recherches sur la salicine, par M. Piria.

(Ann. de phys. et de chim., 1845, numéro 7.)

En examinant dans toutes ses phases la métamorphose de la salicine sous l'influence des acides, M. Piria s'est aperçu que la salirétine ne dérive pas immédiatement de la décomposition de la salicine ; elle est au contraire un produit d'altération qui résulte de l'action prolongée de l'acide libre sur une nouvelle matière, mise en liberté au premier abord.

En effet, si, au lieu de faire bouillir une solution aqueuse de salicine, aiguisée par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, on la chauffe seulement assez pour qu'elle commence à se troubler, et qu'on s'arrête dès que ce phénomène commence à se manifester, on obtient un liquide qui, saturé par du marbre et filtré, colore en bleu très intense les sels de peroxide de fer. Le corps nouvellement formé et qui possède cette réaction est soluble dans l'éther et peut être enlevé, au moyen de ce liquide, à sa dissolution aqueuse.

L'éther, à son tour, l'abandonne en cristaux nacrés par l'évaporation. Ce corps a reçu le nom de saligénine.

Mais il est impossible d'empêcher une grande partie de la salicine de se décomposer en salirétine, bien avant qu'elle soit entièrement attaquée.

La synaptase, au contraire, offre un moyen commode et sûr pour opérer cette décomposition sans risque d'en altérer les produits. On opère de la manière suivante :

50 parties de salicine bien pulvérisée sont délayées dans 200 parties d'eau, et l'on ajoute à ce mélange 3 parties environ de synaptase, préparée d'après la méthode de Robiquet.

Digitized by Google

On chauffe le mélange pendant dix à douze heures, à une température qui ne dépasse pas 40°. La salicine, à fur et à mesure qu'elle se dissout, se décompose et se transforme complétement en saligénine et en sucre de raisin. L'eau ne pouvant pas tenir en dissolution toute la saligénine, une grande partie de celle-ci se sépare et cristallise en petits rhomboèdres groupés ensemble. Pour extraire le reste, on agite l'eau-mère avec son volume d'éther, on répète le même traitement une seconde fois, et l'on évapore.

Le résidu se prend, par le refroidissement, en une masse blanche et cristallisée en larges lames nacrées, semblables à la cholestérine. On la fait recristalliser deux ou trois fois, et la saligénine est alors parfaitement pure.

En chauffant la solution aqueuse après en avoir séparé la saligénine, la synaptase qu'elle contient se coagule. La liqueur, par une évaporation ménagée, laisse un sirop épais de saveur douce, qui, abandonné à lui-même pendant quelques jours, cristallise en mamelons blancs et opaques, qui ne sont que du sucre de raisin parfaitement pur.

La saligénine cristallise quelquefois en tables nacrées de forme rhomboïdale, grasses au toucher, et d'une beauté remarquable, ou bien en petits rhomboèdres incolores.

D'autres fois, elle cristallise en petites masses d'un blanc opaque, composées de lamelles microscopiques irisées et très brillantes.

Lorsqu'elle se dépose, par le refroidissement, d'une solution saturée et chaude, elle affecte toujours la forme de tables. Par l'évaporation spontanée, elle se solidifie en masses opaques.

Elle se dissout dans quinze fois son poids d'eau à 22°, et presque en toutes proportions dans l'eau bouillante. La solution aqueuse est un peu épaisse, et mousse par l'agitation. La saligénine est très soluble dans l'alcool et l'éther. Les acides étendus la transforment très rapidement en salirétine.

L'acide sulfurique colore la saligénine en rouge très intense, absolument comme avec la salicine.

Traitée à chaud par l'acide nitrique, elle s'y dissout avec dégagement d'oxide nitrique et d'acide carbonique, et se change en acide nitrophénisique (nitropicrique).

L'acide nitrique étendu lui fait éprouver une autre espèce d'altération ; même à froid, le liquide devient rouge foncé, et en même temps on aperçoit des gouttelettes d'une matière résineuse qui nage dans la liqueur. En y ajoutant de l'eau, on précipite une nouvelle quantité de cette même substance, et bientôt après la solution répand une odeur aromatique et agréable d'hydrure de salicyle.

Digitized by Google

Après avoir été saturée par du marbre en poudre, elle colore en violet foncé le perchlorure de fer. Le liquide neutre, soumis à la distillation, fournit une eau laiteuse et jaunâtre, dont l'odeur rappelle celle de l'hydrure de salicyle. Ce liquide abandonne, par le refroidissement, un corps cristallisé en longues aiguilles jaunes, que M. Piria n'a pu examiner faute de matière.

La saligénine ne perd point d'eau dans le vide, mais se volatilise en très petite quantité.

Chauffée, elle fond en un liquide transparent et incolore, qui, en se refroidissant à 82°, se solidifie en une masse cristalline.

A 100°, elle se sublime en petite quantité en lames blanches, très déliées, brillantes et irisées. En chauffant davantage, elle commence à s'altérer en dégageant des vapeurs d'eau et d'hydrure de salicyle; la production de ce dernier est sans doute due à l'oxigène de l'air. Si l'on élève la température jusqu'à 140 à 150°, la matière s'épaissit, et en se refroidissant ne se solidifie qu'avec beaucoup de lenteur; plus on chauffe, plus elle perd la propriété de cristalliser par le refroidissement. Enfin, en prolongeant l'action de la chaleur, elle finit par se convertir en une matière résineuse translucide d'un jaune de succin et ayant tous les caractères de la salirétine.

A la température ordinaire, la potasse n'altère pas d'une manière sensible la saligénine, cependant elle paraît s'y combiner.

Quelques gouttes de potasse caustique, ajoutées à une solution aqueuse de saligénine, empêchent son extraction par l'éther.

A la température de l'eau bouillante, la matière organique se transforme peu à peu en résine, qui se précipite en saturant l'alcali. Dans la potasse en fusion, il y a dégagement d'hydrogène et formation d'acide salicylique.

L'ammoniaque dissout la saligénine à froid; la solution au contact de l'air se colore en vert; par l'ébullition, elle disparaît pour reparaître par le refroidissement. Les acides font passer le vert au rose, et les alcalis rétablissent la couleur primitive.

L'acide chromique, le bichromate de potasse, l'oxide d'argent, transforment la saligénine, à l'aide de la chaleur, en hydrure de salicyle. L'oxide de mercure est sans action, et un mélange d'acide sulfurique et de suroxide manganique ne fournit que de l'acide carbonique et de l'acide formique sans trace d'hydrure.

La saligénine ne s'altère pas à l'air libre; mais si on la mélange en même temps avec du noir de platine, elle altère l'oxigène et se convertit rapidement en hydrure de salicyle, en perdant 2 éq. d'hydrogène.

Digitized by Google

$$C^{14}H^{16}O^{4}-H^{4} = C^{14}H^{12}O^{4}.$$

Saligénine. Hydrure de salicyle.

La solution aqueuse de saligénine n'est pas altérée par les sels neutres de plomb, de cuivre, de chaux, de baryte, de mercure, d'argent, par l'émétique. Le sous-acétate y fait naître un précipité blanc peu abondant, qui est une combinaison de saligénine avec l'oxide plombique, d'une composition très variable. Les sels ferriques développent, dans sa solution aqueuse, une couleur bleue d'indigo très riche, qui se détruit sous l'influence des acides, du chlore et de la chaleur.

Cette coloration ne se produit point avec les solutions alcooliques ou éthérées.

La formule de la saligénine est $C^{14}H^{16}O^{4}$; elle est isomère avec l'hydrure de gaïacyle.

La saligénine, en perdant 2 atomes d'eau, se transforme en salirétine.

$$C^{14}H^{16}O^{4}-H^{4}O^{2} = C^{14}H^{12}O^{2}.$$

Saligénine. Salirétine.

La salirétine est donc isomérique avec l'essence d'amandes amères et la benzoïne.

Tant que la salirétine est opaque, elle contient de l'eau; pour la déshydrater complétement, il faut la chauffer très longtemps dans un courant d'air sec, en la maintenant à une température de 130°, jusqu'à ce qu'elle soit tout-à-fait transparente.

En faisant passer du chlore dans une dissolution concentrée de saligénine, le liquide est trouble et commence à déposer une espèce de résine liquide, qui est d'abord jaune, puis rouge. En agitant et faisant passer continuellement du chlore, la solution se charge d'acide hydrochlorique, et l'on voit apparaître un dépôt cristallin, volumineux, en même temps que le corps résineux se solidifie en une masse cristalline d'un jaune orangé. Le produit principal de la réaction est solide et cristallisé, mais il renferme des quantités variables d'une matière oléagineuse rougeâtre.

Pour le purifier, on le distille avec de l'acide sulfurique concentré, puis on le lave à l'eau bouillante, et enfin on le distille seul.

On a alors un corps cristallin, fusible à 58°, volatil à 256°, qui est l'acide chlorophénisique.

$$C^{12}(H^{6}Cl^{6})O^{2}.$$

Digitized by Google

Constitution de la salicine et formule.

En remarquant que dans toutes les réactions de la salicine on voit toujours figurer les produits des métamorphoses du sucre et de la saligénine, on pourra difficilement mettre en doute que la salicine renferme du sucre combiné ou plutôt copulé avec la saligénine.

En effet, les produits nombreux qui résultent de sa décomposition sont identiques avec ceux que le sucre et la saligénine à l'état libre fournissent lorsqu'on les soumet aux mêmes réactions. Les métamorphoses si variées de la salicine peuvent être prévues d'après celles de ses principes constituants.

Dans le tableau suivant, les produits inscrits sur la même ligne horizontale sont ceux qui dérivent de l'action décomposante du même réactif.

RÉACTIFS employés.	PRODUITS de la saligénine.	PRODUITS du sucre de raisin.	PRODUITS de la salicine.
Acide chromique.	Hydrure de salicyle.	Acides formique et carbonique.	Hydrure de salicyle, ac. formiq. et carbonique.
Acide sulfurique et suroxide manganique.	Acides formique et carbonique.	Acides formique et carbonique.	Acides formique et carbonique.
Acide nitrique concentré.	Acide nitrophénisique.	Acide oxalique.	Acide nitrophénisique et oxalique.
Potasse en fusion.	Acide salicyliq.	Acide oxalique.	Acides salicyliq. et oxalique.
Acides dilués.	Salirétine.	Sucre de raisin.	Salirétine et sucre de raisin.
Acide sulfurique concentré.	Rutiline.	Sucre de raisin.	Rutiline et sucre de raisin.

Digitized by Google

La formule de la salicine découle des faits exposés. En effet, elle renferme :

Sucre	$=C^{18}H^{20}O^{10}$
Saligénine	$=C^{14}H^{16}O^{4}$
Salicine	$C^{26}H^{36}O^{14}$

C'est, en effet, cette formule qui s'accorde le mieux avec les différentes analyses de MM. Piria, Erdman, Marchand, Mulder et Liebig.

Action du chlore sur la salicine.

Quand on expose la salicine cristallisée à l'action du chlore gazeux, on obtient une matière rouge, résineuse, de la consistance de la térébenthine ordinaire, et en même temps il se dégage des vapeurs abondantes d'acide chlorhydrique. Si, au lieu d'opérer sur la salicine sèche, on fait passer le chlore dans une bouillie composée de 4 d'eau et de 1 de salicine bien pulvérisée, la matière s'y dissout peu à peu, la liqueur prend une couleur jaune orangée et devient acide. Bientôt la solution se trouble et se remplit de cristaux nacrés; on les exprime, on les lave avec un peu d'eau froide, on les dessèche, on les lave avec de l'éther et on les redissout dans l'eau bouillante; par le refroidissement, on obtient la *salicine monochlorée* en beaux cristaux blancs et soyeux.

La chlorosalicine cristallise en longues aiguilles soyeuses et très légères; elle se dissout dans l'eau et l'alcool et est insoluble dans l'éther. Elle n'a pas d'odeur, mais une saveur amère. Chauffée, elle perd d'abord son eau de cristallisation; elle fond ensuite en un liquide transparent et incolore, enfin se décompose en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique et en laissant un résidu abondant de charbon boursouflé.

La synaptase la décompose en sucre et chlorosaligénine.

L'acide sulfurique concentré dissout la salicine monochlorée en lui communiquant une teinte rougeâtre. Les acides dilués la décomposent complétement à l'aide de la chaleur; il se forme une substance résineuse jaune (salirétine monochlorée) qui se précipite, et du sucre de raisin qui reste dissous dans la liqueur.

La salicine monochlorée anhydre a pour formule :

$$C^{26}(H^{34}Cl^{2})O^{14}.$$

Digitized by Google

La matière cristallisée contient 4 at. d'eau, qui se dégagent à 100° :

$$C^{26}(H^{34}Cl^{2})O^{14}+4\ aq.$$

Salicine bichlorée (bichlorosalicine).

On l'obtient en épuisant l'action du chlore sur la salicine, ou en traitant la salicine monochlorée, pulvérisée et délayée dans l'eau par un courant de chlore. On purifie le produit brut comme précédemment. La bichlorosalicine pure se présente en longues aiguilles soyeuses et blanches, sans odeur, d'une saveur légèrement amère. A 100°, elle perd ses 2 at. d'eau de cristallisation ; à une température supérieure, elle fond en un liquide transparent, qui, refroidi, se fige en une masse nitreuse non cristalline. A la distillation, elle donne une liqueur acide, une huile colorée qui se dépose au fond, et un résidu charbonneux. Le liquide colore en violet les sels ferriques, et l'éther en extrait un peu de chlorure de salicyle.

La bichlorosalicine étant composée de sucre et de bichlorosaligénine, donne, en se décomposant, les produits qui résultent de la destruction de ces mêmes matières. En effet, si de la formule de la bichlorosaligénine on retranche 1 éq. d'acide hydrochlorique, le résidu représente la composition du chlorure de salicyle.

$$C^{14}(H^{12}Cl^{4})O^{4}-H^{2}Cl^{2}=C^{14}(H^{10}Cl^{2})O^{4}.$$

La solution aqueuse de la bichlorosalicine n'est point altérée par les nitrates d'argent, par les sels de mercure, de plomb, de cuivre, de baryte, de chaux, etc. Elle est neutre et ne colore pas le chlorure ferrique.

L'acide sulfurique concentré la dissout sans coloration. Les acides étendus la transforment en une résine rougeâtre (bichlorosalirétine) et en sucre de raisin.

Les dissolutions alcalines n'altèrent pas la bichlorosalicine, mais en augmentent la solubilité. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther.

La formule de la bichlorosalicine anhydre est :

$$C^{26}(H^{32}Cl^{4})O^{14}.$$

Celle de la matière cristallisée :

$$C^{26}(H^{32}Cl^{4})O^{14}+2\ aq.$$

Digitized by Google

Le chlore n'a pas d'action sur la bichlorosalicine délayée dans l'eau, du moins à la température ordinaire; mais si l'on chauffe le mélange, elle se dissout d'abord; mais à une certaine époque de l'opération il se précipite un corps résineux de couleur rouge; ce corps n'est point un produit d'une chloruration ultérieure, mais il dérive tout simplement de la décomposition de la bichlorosalicine sous l'influence de l'acide chlorhydrique libre qui se forme pendant la réaction.

Salicine perchlorée (perchlorosalicine).

On dissout la bichlorosalicine dans de l'eau chauffée à 80°; on met dans la solution des morceaux de marbre, et l'on y fait passer un courant de chlore en entretenant la liqueur toujours à la même température. A la fin, la perchlorosalicine se précipite à l'état de poudre jaune et cristalline.

Pour la purifier, on l'exprime, on la lave avec l'éther et on la fait cristalliser dans l'alcool. La perchlorosalicine se présente en petites aiguilles, légèrement jaunâtres, presque insolubles dans l'eau froide, et très peu solubles dans l'eau bouillante.

L'alcool faible est son meilleur dissolvant; sa saveur est isomère.

A 100°, elle perd 2 éq. d'eau de cristallisation; à une température supérieure, elle fond et enfin se décompose.

La composition de la salicine perchlorée ou trichlorée est :

$C^{26}(H^{30}Cl^{6})O^{14}$ à 100°.

$C^{21}(H^{30}Cl^{6})O^{14}+2$ aq. à l'état cristallisé.

Dans son ancien travail sur la salicine, M. Piria avait obtenu un produit impur, composé de cristaux microscopiques, jaunes, nacrés, d'une odeur désagréable et d'une saveur poivrée. La bichlorosalicine brute possède ces caractères. Cependant, en calculant les anciennes données de l'analyse, on arrive à un composé intermédiaire entre la bichlorosalicine et la perchlorosalicine, formé d'un équivalent de chacune de ces deux substances.

Bichlorosalicine	$C^{26}H^{32}Cl^{4}O^{14}$
Perchlorosalicine	$C^{26}H^{30}Cl^{6}O^{14}$
Composé intermédiaire	$C^{52}H^{62}Cl^{10}O^{28}$

ou bien :

$(C^{26}H^{31}Cl^{5}O^{14})$.

Digitized by Google

Saligénine monochlorée.

La salicine monochlorée se décompose sous l'influence de la synaptase, comme la salicine normale, en sucre de raisin et en saligénine monochlorée.

$$\underset{\text{Chlorosalicine.}}{C^{26}(H^{34}Cl^{2})O^{14}} = \underset{\text{Sucre de raisin.}}{C^{12}H^{20}O^{10}} + \underset{\text{Chlorosaligénine.}}{C^{14}(H^{14}Cl^{2}O^{4})}.$$

En faisant cristalliser le produit dans l'eau chaude, on obtient la chlorosaligénine en tables rhomboïdales très belles et incolores.

Ce corps ne peut être distingué de la saligénine par l'aspect extérieur ; probablement elles sont isomorphes. Comme la saligénine, elle se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther, bleuit les sels ferriques et se résinifie sous l'influence des acides. Cependant l'acide sulfurique concentré en contact avec la chlorosaligénine lui communique une couleur verte très intense, tandis que la saligénine se colore en rouge.

Sa formule est :

$$C^{14}(H^{14}Cl^{2})O^{4}.$$

Saligénine bichlorée (bichlorosaligénine).

Quand on met la bichlorosalicine réduite en poudre dans une solution aqueuse de synaptase, au bout de quelque temps la bichlorosalicine se décompose en sucre de raisin et en bichlorosaligénine.

$$\underset{\text{Bichlorosalicine.}}{C^{26}(H^{32}Cl^{4})O^{14}} = \underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{20}H^{10}} + \underset{\text{Bichlorosaligénine.}}{C^{14}(H^{12}Cl^{4})O^{4}}.$$

En effet, si l'on essaie la solution par le chlorure ferrique, elle prend une belle couleur bleu foncé, semblable à celle qui est produite par la saligénine. Toutefois la production de la bichlorosaligénine est, dans ce cas, très bornée et probablement s'arrête dès que la solution en est saturée. Or, il n'en faut que très peu pour que cela ait lieu.

Les difficultés sont encore plus grandes à l'égard de la perchlorosaligénine; car la perchlorosalicine qui sert à la produire étant presque insoluble dans l'eau froide, ne se décompose qu'avec une extrême difficulté par la synaptase.

Digitized by Google

En partant de la composition de la perchlorosalicine, la formule de la *perchlorosaligénine* ou de la *saligénine perchlorée ou trichlorée* serait :

$$C^{14}(H^{10}Cl^{6})O^{4}.$$

La saligénine et les produits chlorés qui en dérivent ont tous la propriété de se changer en résine au contact des acides. Il est très probable que ces matières résineuses, qui se ressemblent tant par leur caractère, sont des composés du même type, ayant avec la salirétine les mêmes relations qui existent entre la saligénine et ses dérivés. Dans ce cas on pourrait les désigner par les noms de *salirétine monochlorée*, *bichlorée et perchlorée*.

Action de l'acide nitrique sur la salicine.

Les derniers produits de l'action de l'acide nitrique sur la salicine sont l'acide nitrophénisique et l'acide oxalique.

Toutefois, avant d'arriver à ces dernières limites de décomposition, la salicine passe par une série de métamorphoses dont les phases diffèrent suivant la température et la concentration de l'acide. Lorsqu'on dissout la salicine dans l'acide nitrique très faible (de 15 à 20° Baumé) et qu'on abandonne le mélange dans un vase ouvert, à la température ordinaire, la solution devient jaune, et au bout de quelque temps elle dépose un nouveau corps cristallisable, l'*hélicine*.

En traitant la salicine par l'acide nitrique à 24° B., on obtient un corps acide azoté, cristallisable, ayant la plus grande analogie avec l'acide nitrosalicylique : c'est l'*acide anilotique*.

Hélicine.

Lorsqu'on soumet la salicine à l'action d'un corps oxidant énergique, la saligénine qu'elle renferme se convertit en hydrure de salicyle, tandis que le sucre se transforme en acide carbonique et acide formique. Si, au contraire, le corps oxidant dont on fait usage est assez énergique pour transformer la saligénine en hydrure, mais pas assez pour attaquer le sucre, l'hydrure, au lieu de se dégager, se combine alors avec le sucre qu'il rencontre à l'état naissant, pour former l'*hélicine*.

Pour la préparer, on peut employer la méthode suivante.

On mêle 1 p. de salicine en poudre fine avec 10 p. d'acide nitrique à 20° Baumé; on agite le mélange de temps en temps et on

Digitized by Google

l'abandonne à lui-même dans un vase ouvert. Ordinairement, la solution n'est complète qu'au bout de vingt-quatre heures.

Le liquide jaunit, répand l'odeur d'hydrure de salicyle et dépose peu à peu une grande quantité de cristaux. On les exprime fortement et on les lave avec un peu d'eau. La salicine fournit à peu près les deux tiers de son poids d'hélicine. Ce produit, contenant presque toujours un peu d'acide anilotique (dont la présence est constatée par la coloration rouge du sang produite par le chlorure ferrique), on le lave avec l'éther et on le fait recristalliser dans l'eau.

L'eau-mère contient un peu d'hydrure de salicyle provenant de l'altération ultérieure de l'hélicine par l'acide nitrique.

L'hélicine est neutre, inodore, d'une saveur légèrement amère, et cristallise en aiguilles blanches très fines, réunies en faisceaux ou en petites masses rayonnées. Elle exige 64 parties d'eau à 8° pour se dissoudre; mais elle est si soluble dans l'eau bouillante, qu'une solution concentrée se prend en masse par le refroidissement. L'alcool ordinaire la dissout mieux que l'eau, mais elle est tout-à-fait insoluble dans l'éther.

Sa solution aqueuse ne s'altère pas par l'ébullition et n'a pas d'action sur des sels ferrique, argentique, plombique, barytique, calcique, mercurique, cuivrique, zincique, etc.

A 100°, l'hélicine perd son eau de cristallisation (1 at. et demi d'eau).

A 175°, elle fond en produisant un liquide transparent qui, par le refroidissement, se fige en une masse blanche et cristalline.

Mais si l'on chauffe la matière fondue au bain d'huile pendant quelque temps, il se dégage des vapeurs d'eau, mêlées d'hydrure de salicyle; en même temps, sa fusibilité augmente de plus en plus. Enfin, par l'action prolongée de la chaleur, la matière refuse de cristalliser et reste à l'état liquide, même à la température ordinaire. Dans cet état, abandonnée à elle-même, elle finit par se solidifier, et se transforme en une espèce de résine jaune et translucide tout-à-fait amorphe.

L'eau et l'alcool, même bouillants, n'en dissolvent que des traces.

Chauffée avec une solution de potasse, elle se comporte comme l'hélicine cristallisée et se dédouble en sucre et en hydrure de salicyle. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide hydrochlorique très dilué, elle se décompose en partie en dégageant des vapeurs d'hydrure de salicyle; mais la majeure partie s'y dissout, et par le refroidissement de la solution, la substance reparaît à l'état cristallisé et douée de tous les caractères de l'hélicine. Soumise à la distillation,

Digitized by Google

elle donne beaucoup d'hydrure de salicyle et laisse un résidu de charbon boursouflé et bouillant.

La potasse et la soude n'altèrent pas à froid l'hélicine ; à chaud, il y a décomposition avec production de salicylure de potassium ; il en est de même de la baryte, la chaux, et plus faiblement par l'ammoniaque et les carbonates alcalins.

L'acide sulfurique dissout l'hélicine à froid en se colorant en jaune orangé ; l'eau en précipite de l'hydrure de salicyle.

Les acides énergiques, même étendus, décomposent l'hélicine, à l'aide de l'ébullition, en sucre de raisin, qui reste dissous, et en hydrure de salyicle, qui se dégage avec les vapeurs d'eau.

L'hélicine se décompose également très rapidement, sous l'influence de la synaptase, en hydrure de salicyle et en sucre de raisin (glucose). Elle se décompose même sous l'influence de la levûre de bière ; mais probablement, dans ce cas, la décomposition s'étend jusqu'au sucre produit par la réaction, et donne naissance à la fermentation alcoolique.

La formule de l'hélicine doit dériver de celle du sucre et de l'hydrure de salicyle. On a, en effet :

Sucre	$=C^{12}H^{20}O^{10}$
Hydrure de salicyle	$=C^{14}H^{12}O^{4}$
Hélicine	$=C^{26}H^{32}O^{14}$

L'hélicine cristallisée contient, d'après M. Piria, 1 demi-at. d'eau.

$$2(C^{26}H^{32}O^{14}+1\ 1/2\ aq.)=C^{52}H^{70}O^{31}.$$

(Il est probable que l'hélicine ne contient qu'un atome d'eau, et que la perte plus grande observée par M. Piria provenait ou de l'eau hygroscopique altérée par l'hélicine cristallisée, ou d'un commencement de décomposition.)

Hélicoïdine.

L'hélicoïdine se produit très facilement en dissolvant de la salicine dans l'acide nitrique à 12° Baumé. Au bout de quelques jours, on trouve l'hélicoïdine cristallisée en aiguilles, ayant beaucoup de ressemblance avec celles de l'hélicine. Pour la purifier, il suffit de la faire cristalliser dans l'eau bouillante, après en avoir soigneusement séparé l'acide nitrique adhérent par des lavages à l'eau froide. Ce corps, sous l'influence de la synaptase, se décompose comme

Digitized by Google

l'hélicine; mais, outre le sucre et l'hydrure de salicyle, il produit de la saligénine.

La potasse agit de la même manière, sauf la différence dépendante de l'altération que le sucre éprouve sous l'influence de l'alcali.

L'action des acides est de la même nature; il en résulte de l'hydrure de salicyle, du sucre et de la salirétine.

Ce sont les seules différences qu'on remarque entre l'hélicoïdine et l'hélicine. Pour tout le reste, ces deux matières se ressemblent dans tous leurs caractères et produisent les mêmes réactions.

L'hélicoïdine peut être considérée comme résultant de la combinaison du sucre avec la saligénine et l'hydrure de salicyle.

Sa composition est donnée par les formules suivantes :

2 équiv. de sucre	$=C^{24}H^{40}O^{20}$
1 — d'hydrure de salicyle	$=C^{14}H^{12}O^{4}$
1 — de saligénine	$=C^{14}H^{16}O^{4}$
1 équiv. d'hélicoïdine anhydre	$C^{52}H^{78}O^{28}$

L'hélicoïdine cristallisée a pour formule (avec 3 at. d'eau) :

$$C^{52}H^{78}O^{28}+3H^{2}O.$$

Une réaction qui démontre que l'hélicoïdine n'est pas un simple mélange d'hélicine avec un peu de salicine échappée à la réaction, c'est celle des alcalis. En effet, la potasse, qui transforme l'hélicoïdine en saligénine, en hydrure de salicyle et en sucre, ne pourrait pas effectuer une décomposition totale, si la saligénine y était contenue à l'état de salicine, laquelle n'est pas décomposée par les alcalis. M. Piria s'est assuré directement qu'un mélange de salicine et d'hélicine ne fournit pas trace de saligénine par la potasse caustique.

Hélicine monochlorée (chlorohélicine).

On l'obtient en agitant un mélange d'eau et d'hélicine pure dans un flacon plein de chlore; le gaz est absorbé d'abord avec beaucoup d'avidité, et il se forme un peu d'acide hydrochlorique qui reste dissous dans la liqueur. On répète le même traitement jusqu'à ce que le chlore cesse d'être absorbé.

L'hélicine alors se gonfle et se transforme en une espèce de gelée transparente, qui constitue la chlorohélicine brute.

Pour purifier le produit, on l'exprime fortement dans une toile,

Digitized by Google

on lave le résidu solide à l'eau distillée, et on le dissout dans l'eau bouillante pour le faire cristalliser. La solution, en se refroidissant, cristallise quelquefois en petites aiguilles blanches qui ressemblent beaucoup à l'hélicine. D'autres fois, tout le liquide se fige en une masse amorphe, gélatineuse et opaline, qui a beaucoup de ressemblance avec l'empois d'amidon.

La chlorohélicine, dans ces deux états, contient des quantités d'eau différentes. Elle est blanche, inodore et de saveur amère, presque insoluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Chauffée avec une dissolution de potasse caustique, elle se décompose. La solution qui en résulte est jaune, et renferme du sucre altéré et du chlorure de salicyle combiné avec la potasse.

En versant un acide dans la solution, il se forme un précipité blanc, floconneux, qui n'est autre chose que du chlorure de salicyle. Les acides, à la chaleur de l'ébullition, décomposent la chlorohélicine d'une manière analogue. Dans ce cas, le chlorure de salicyle se volatilise avec les vapeurs d'eau, et si l'on opère dans une cornue, il se sublime dans le col et cristallise en longues aiguilles.

Avec la synaptase, la réaction est analogue : cependant il ne se produit que peu de chlorure de salicyle, ce composé étant presque insoluble dans l'eau. On reconnaît son existence à son odeur et à sa réaction caractéristique sur le chlorure ferrique.

En chauffant la chlorohélicine, elle abandonne d'abord son eau de cristallisation et devient anhydre ; ensuite elle se décompose en répandant des vapeurs parmi lesquelles on reconnaît le chlorure de salicyle.

La formule de l'hélicine monochlorée est :

$$C^{26}(H^{30}Cl^{2})O^{14};$$

elle résulte de la combinaison de 1 éq. de sucre avec 1 éq. de chlorure de salicyle :

Sucre	$=C^{12}H^{20}O^{10}$
Chlorure de salicyle	$=C^{14}H^{10}O^{4}Cl^{2}$
	$C^{26}H^{30}O^{14}Cl^{2}$

A l'état cristallisé, elle contient 1 éq. d'eau qui se dégage à 100°.

$$C^{26}(H^{30}Cl^{2})O^{14} + aq.$$

La chlorohélicine gélatineuse en contient davantage (2 éq.?)

Digitized by Google

Si, après avoir dissous de l'hélicine dans l'alcool ordinaire, on fait passer du chlore dans la solution, au bout de quelque temps il se précipite une substance grenue, blanche, semblable à de l'amidon. Le liquide s'échauffe fortement et contient, après la réaction, les produits de l'action du chlore sur l'alcool.

Par le refroidissement, il laisse déposer une nouvelle quantité de matière blanche. Celle-ci, après avoir été lavée à l'alcool et à l'eau distillée, donna à l'analyse des nombres correspondant avec la formule de la chlorohélicine anhydre :

$$C^{26}(H^{30}Cl^{2})O^{14}.$$

Ce corps pourtant est insoluble dans l'eau, et à peine soluble dans l'alcool bouillant. Traité par les acides, les alcalis et la synaptase, il ne produit ni sucre ni chlorure de salicyle; il faut donc le considérer comme un corps isomérique et non identique avec la chlorohélicine.

Bromohélicine (hélicine monobromée).

Elle se prépare comme la chlorohélicine, et possède les mêmes propriétés; mais elle se présente toujours à l'état gélatineux, et, après avoir été desséchée, elle offre une poudre d'un blanc sale et sans la moindre apparence cristalline.

Elle renferme les éléments du sucre et du chlorure de salicyle, et en outre 2 éq. d'eau qui se dégagent à 100°.

Sa formule est à l'état d'hydrate :

$$C^{26}(H^{30}Br^{2})O^{14}+2\ aq.$$

M. Piria résume en ces termes les faits nombreux qui composent l'histoire de la salicine.

I. La salicine est une combinaison naturelle de sucre de raisin et de saligénine.

II. La saligénine est une matière qui s'altère très facilement au contact des agents chimiques. Les acides faibles la transforment en salirétine, l'acide sulfurique concentré en rutiline, l'acide nitrique en acide nitrophénisique, les corps oxidants en hydrure de salicyle, la potasse en fusion en acide salicylique.

III. Quand on soumet la salicine à l'action d'un agent quelconque, deux cas peuvent se présenter : 1° si l'agent est assez énergique

Digitized by Google

pour décomposer en même temps la saligénine et le sucre, on obtient les produits de l'altération de ces deux matières, comme si on opérait sur un mélange de saligénine et de sucre de raisin; 2° si, au contraire, on fait usage d'un agent faible, c'est la saligénine seulement qui se décompose et le sucre reste intact, mais il se combine avec la saligénine modifiée. Ainsi, le chlore convertit la salicine en perchlorosalicine. Ce sont des combinaisons de sucre avec la saligénine dans laquelle le chlore a remplacé 1, 2, 3 éq. d'hydrogène.

IV. L'acide nitrique faible change la salicine en hélicine. Celle-ci résulte de la combinaison du sucre de la salicine avec l'hydrure de salicyle provenant de l'oxidation de la saligénine. Quand on soumet l'hélicine à l'action du chlore ou du brome, l'hydrure de salicyle qu'elle renferme se convertit en chlorure et bromure de salicyle. Ces produits, en se combinant avec le sucre, donnent naissance à la chlorohélicine et à la bromohélicine.

V. Enfin, toutes les combinaisons de la saligénine ou de ses dérivés avec le sucre se décomposent rapidement au contact des acides et de la synaptase.

VI. On peut ranger dans quatre séries différentes tous les produits qui dérivent de la métamorphose de la salicine.

A. *Série saligénique.*

Comprenant la saligénine et les dérivés du même type,

Saligénine		$C^{14}H^{16}O^{4}$
Saligénine	monochlorée	$C^{14}(H^{14}Cl^{2})O^{4}$
—	bichlorée	$C^{14}(H^{12}Cl^{4})O^{4}$
—	perchlorée	$C^{14}(H^{10}Cl^{6})O^{4}$

B. *Série glucosaligénique.*

Comprenant les combinaisons du sucre de raisin, ou glucose, avec les corps de la série précédente.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Saligénine} \quad C^{14}H^{16}O^{4} \\ + \text{ Glucose} \quad C^{12}H^{20}O^{10}\end{array}\right\} = C^{26}H^{36}O^{14} \text{ salicine.}$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Saligénine monochlorée} \quad C^{14}(H^{14}Cl^{2})O^{4} \\ + \text{ Glucose} \quad C^{12}H^{20}O^{10}\end{array}\right\} = C^{26}(H^{34}Cl^{2})O^{4} \text{ salicine monochlorée.}$$

Digitized by Google

Saligénine bichlorée Glucose	$C^{14}H^{12}Cl^4O^4$ $C^{12}H^{20}\ O^{10}$	$=C^{26}(H^{32}Cl^4)O^{14}$ salicine bichlorée.

Saligénine perchlorée Glucose	$C^{14}H^{10}Cl^6O^4$ $C^{12}H^{20}\ O^{10}$	$=C^{26}(H^{30}Cl^6)O^{14}$ salicine perchlorée.

C. *Série salicylique.*

Comprenant l'hydrure de salicyle et ses dérivés :

Hydrure de salicyle	$C^{14}H^{12}O^4$
Chlorure de salicyle	$C^{14}(H^{10}Cl^2)O^4$
Bromure de salicyle	$C^{14}(H^{10}Br^2)O^4$
Acide salicylique	$C^{14}(H^{10}O)O^4+aq.$ $C^{14}H^{12}O^6$
Salicylures métalliques	$C^{14}(H^{10}M)O^4$
Nitrosalicyde	$C^{14}(H^{10}, N^2O^4)O^4$
Salicylimide	$C^{42}H^{36}N^4O^6$
Chlorosamide	$C^{42}(H^{10}Cl^6)N^4O^6$
Bromosamide	$C^{42}(H^{16}Br^6)N^4O^6$
Salicylamide	$C^{14}H^{14}N^2O^4$.

D. *Série glucosalicylique.*

Comprenant les combinaisons du sucre avec certains composés de la série précédente.

Hydrure de salicine Glucose	$C^{14}H^{12}O^4$ $C^{12}H^{20}O^{10}$	$=C^{26}H^{32}O^{14}$ hélicine.

Chlorure de salicine Glucose	$C^{14}(H^{10}Cl^2)O^4$ $C^{12}\ H^{20}\ O^{10}$	$=C^{26}(H^{30}Cl^2)O^{14}$ chlorohélicine.

Bromure de salicine Glucose	$C^{14}(H^{10}Br^2)O^4$ $C^{12}\ H^{20}\ O^{10}$	$=C^{26}(H^{30}Cr^2)O^{14}$ bromohélicine.

[*Note.* M. Piria nous semble aller trop loin en considérant la salicine, etc., comme de véritables combinaisons de saligénine et de glucose, etc., en ce sens que ces deux corps y existeraient tout for-

Digitized by Google

més. Si la salicine, l'hélicine, etc., mises dans des conditions favorables, se décomposent nettement en produits si constants, c'est que leur constitution s'y prête; un de ces produits étant mis en liberté par une réaction, les éléments restants sont tels que le résidu total peut constituer un corps défini capable d'exister, et jouissant d'une certaine stabilité.

Néanmoins, l'idée qu'un corps composé, à équivalent assez élevé, tel que la salicine, forme un tout homogène capable de se décomposer, de se diviser pour ainsi d'une foule de manières, suivant les agents qui réagissent sur lui et suivant les circonstances dans lesquelles ces réactions ont lieu; cette idée n'exclut pas celle d'une certaine prédisposition dans les atomes, qui fait que la division, la décomposition, se font plutôt dans un sens que dans l'autre.

Si l'on n'admettait point la possibilité de cette prédisposition, on ne pourrait concevoir l'existence de corps isomères, possédant le même équivalent, et qui cependant ne sont point identiques, mais jouissent de propriétés tout-à-fait différentes.

Une telle prédisposition existe certainement dans la salicine et dans ses dérivés.

La formule véritable de la salicine a été longtemps incertaine. M. Gerhardt, dans son *Précis de chimie organique*, a été le premier qui en ait déterminé la composition atomique, en discutant les différentes réactions qu'offre cette substance.

Il a assigné à la salicine, à la saligénine et à la salirétine les formules suivantes :

Salicine	$=C^{26}H^{36}O^{14}$
Saligénine	$=C^{7}H^{8}O^{2}=\frac{C^{14}H^{16}O^{4}}{2}$
Salirétine	$=C^{14}H^{14}O^{3}=C^{14}H^{12}O^{2}+H^{2}O.$

Si cette dernière formule renferme 1 éq. d'eau de trop, c'est que les analyses de M. Piria avaient toujours été faites avec de la salirétine non encore parfaitement desséchée.

Recherches sur les éthers chlorés, par M. Malaguti.

(Comptes-rendus mensuels de Laurent et Gerhardt, 1845, num. 4 et 5.)

L'*éther carbonique perchloré* ($CO^2, C^4Cl^{10}O$) est attaqué en grande partie par l'alcool, et se convertit en une huile qui n'est qu'un

Digitized by Google

mélange d'éther chloracétique et d'éther carbonique normal, tenant en dissolution de l'éther carbonique non altéré.

L'alcool renferme en outre de l'acide hydrochlorique.

$$\left.\begin{array}{c}CO^2,\ C^4Cl^{10}O+\\ \text{éther carbonique perchloré}\\ 2(C^4H^{12}O^2)\\ \text{alcool.}\end{array}\right\}=\left\{\begin{array}{c}CO^2,\ C^4H^{10}O\\ \text{éther carbonique.}\\ C^4Cl^6O^3,\ C^4H^{10}O\\ \text{éther chloracétique.}\\ 2(H^2Cl^2).\end{array}\right.$$

La potasse caustique en dissolution, soit concentrée, soit faible, décompose, sous l'influence de la chaleur, l'éther carbonique perchloré en carbonate et formiate, avec formation de chlorure de potassium.

$$\begin{array}{c}(CO^2,\ C^4H^{10}O)\\ \text{éther carbonique perchloré.}\end{array}+\begin{array}{c}(KO,\ H^2O)\\ \text{potasse.}\end{array}\left\{\begin{array}{l}3(CO^2,\ KO)\\ 5(Cl^2K)\\ C^2H^2O^3,\ KO.\end{array}\right.$$

Le gaz ammoniac sec agit d'une manière complexe sur l'éther carbonique chloré. Les produits principaux sont : un corps amidé, la *chlocarbéthamide*; 2° du sel ammoniac; 3° un sel ammoniacal, et d'autres produits secondaires en petite quantité, parmi lesquels figure le paracyanogène. Il ne se dégage point d'eau.

La *chlocarbéthamide* est un corps à forme lamellaire, fusible, volatil, d'une saveur sucrée très prononcée; soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther, et beaucoup moins soluble dans l'eau.

Broyé avec un alcali hydraté, ce corps ne dégage point d'ammoniaque; mais il en développe abondamment si on le fait bouillir avec une solution alcaline. Sa formule est :

$$[C^{10}Cl^{14}H^{12}N^6O^3].$$

Cette substance, par l'action prolongée de l'ammoniaque liquide, se transforme en un sel ammoniacal, dont l'ammoniaque ne représente pas tout l'azote qu'il renferme, et sa formule, déduite de plusieurs analyses élémentaires et de plusieurs dosages de l'ammoniaque par le chlorure de platine, paraît être celle-ci :

$$(C^{10}Cl^{14}N^2H^4O^5)+2(N^2H^8O)+2(H^2O),$$

ou bien :

$$C^{10}Cl^{14}N^2H^8O^7+2(N^2H^8O).$$

Ce sel doit, par conséquent, s'appeler *chlocarbéthamate d'ammo-*

Digitized by Google

niaque et son acide (acide amidé) *chlocarbéthamique*. Ce sel est d'une amertume insupportable; il cristallise sous la forme de paillettes grasses au toucher, très blanches, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau. Les analyses ont été faites sur le sel desséché dans le vide. L'acide *chlocarbéthamique* paraît ne pas exister à l'état isolé, toutes les tentatives pour l'avoir à l'état libre ayant échoué. La chlocarbéthamide dérive donc de l'action simultanée du chlore et de l'oxigène sur l'ammoniaque, ce qui est expliqué par la formation du chlorure d'ammonium et d'un sel ammoniacal. Un autre fait vient également à l'appui de cette opinion : si l'on soumet une quantité connue de *chlocarbéthamide* dissoute dans l'alcool absolu à l'action du gaz chlorhydrique, l'amide se décompose, et dans la liqueur on trouve tout son azote à l'état d'ammoniaque. Par conséquent, l'action combinée de l'eau et de l'acide hydrochlorique transforme tout l'azote en ammoniaque, tandis que l'action seule de l'eau n'en transforme que les deux tiers.

Si l'on désigne par le nom générique de *chloramides* les acides provenant de l'action réductrice du chlore sur l'ammoniaque, par celui d'*oxi-amides* celles qui résultent de l'action réductrice de l'oxigène, par celui de *chloroxi-amides* celles qui naissent par l'effet de ces deux actions réductrices combinées, on voit que l'éther carbonique perchloré soumis à l'action de l'ammoniaque produit un *chloroxiamide*.

Quant à l'action de l'ammoniaque liquide sur l'éther carbonique perchloré, elle est tout-à-fait identique avec celle de l'ammoniaque gazeuse. Il se forme de la *chlocarbéthamide*, du *sel ammonaic* et un sel ammoniacal; ce dernier n'a pu être analysé, n'ayant pas encore été obtenu assez pur. Il se forme également une matière colorante jaunâtre ayant l'odeur d'amandes amères, et qui correspond peut-être, dans la série des phénomènes, au paracyanogène produit par l'ammoniaque gazeuse.

Lorsqu'on fait bouillir l'*éther chloroxalique* (C^2O^3, $C^4Cl^{10}O$) ou ($C^6Cl^{10}O^4$) avec une dissolution de potasse dans un appareil distillatoire, on obtient beaucoup de chloroforme, et dans le résidu on trouve du chlorure de potassium, du formiate et du chloracétate de potasse. M. Malaguti avait analysé dans son premier mémoire un mélange de ces deux derniers sels.

Par l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique, il se forme du *chloroxaméthane* (oxaméthane quintichloré) :

$$C^8(H^4Cl^{10})N^2O^6,$$

Digitized by Google

ou bien :

$$(C^2O^3, C^4Cl^{10}O + C^2O^2H^4N^2)\ (?),$$

mais en même temps il se produit un sel ammoniacal qui explique la non-apparition de l'eau.

Le chloroxaméthane pur, par l'action des alcalis, ne fournit point la moindre trace d'acide oxalique. Le chloroxaméthane

$$C^8(H^4Cl^{10})N^2O^6$$

ne ressemble donc à l'oxaméthane

$$C^8(H^{14})N^2O^6$$

que par sa composition élémentaire.

Le chloroxaméthane est une oxi-amide qui ne renferme point d'acide oxalique, et ne peut pas le reproduire; mais ce corps se transforme, par l'action prolongée de l'ammoniaque, en un sel ammoniacal qui n'est point, sous le rapport de sa constitution, du chloroxalovinate d'ammoniaque, mais bien un sel ammoniacal particulier :

$$[C^8(Cl^{10}H^2)O^8, N^2H^6],$$

qui n'a de commun avec le chloroxalovinate d'ammoniaque que la composition élémentaire; en effet, on ne peut en retirer la moindre trace d'acide oxalique. M. Malaguti propose, pour cette raison, d'appeler le chloroxaméthane *chloroxaléthamide*, et *chloroxaléthamate d'ammoniaque* le sel qui en dérive.

Si le chloroxaméthane était l'analogue de l'oxaméthane, il pourrait être considéré comme de l'éther chloroxamique :

$$(C^4O^5, H^4N^2) + C^4H^{10}O;$$

mais il ne possède aucun des caractères des éthers chlorés, dont le cachet distinctif est l'instabilité moléculaire.

Quant à la matière huileuse provenant de l'action de l'alcool sur l'éther chloroxalique, et que M. Malaguti avait considéré comme de l'acide chloroxalovinique anhydre, elle est probablement, ainsi que l'avait cherché à démontrer M. Gerhardt (*Précis de chimie organique*, t. I, p. 478), isomère avec l'acide chloroxalovinique hydraté :

$$C^8(H^2Cl^{10})O^8.$$

Digitized by Google

L'éther chloroxalique rappelle en quelque sorte l'éther oxalique par sa manière de se comporter en présence de la potasse, mais il s'en éloigne par sa manière de réagir sur l'alcool et l'ammoniaque. Sous ce rapport, il se rapproche de la manière d'être de l'éther chlorocarbonique.

Le composé [$C^4Cl^{10}O$], éther perchloré de M. Regnault (chlorure de chloroxéthose de M. Malaguti), se décompose, par la distillation, en sesquichlorure de carbone (C^2Cl^6) et en aldéhyde chloré (C^2Cl^4O).

Par l'action de l'eau sur l'aldéhyde chloré on obtient l'acide chloroacétique de M. Dumas.

$$\underset{\text{Aldéhyde chloré.}}{C^2Cl^4O+H^2O} = \underset{\text{Ac. chloracétique.}}{C^2(Cl^3H)O^2+HCl.}$$

En mettant l'éther chloro-acétique ($C^4Cl^6O^3$, $C^4H^{10}O$) en contact avec l'ammoniaque liquide ou en le distillant dans une atmosphère de gaz ammoniac sec, on obtient la *chloracétamide:*

$$C^4Cl^6, (H^4N^2)O^2.$$

Elle cristallise dans le système prismatique droit, est incolore, douée d'une saveur très suave et sans odeur; elle fond à 138°, entre en ébullition au-delà de 150°, mais commence à s'altérer à 200°. Chauffée brusquement, elle se convertit en une vapeur qui se condense en petites lamelles miroitantes, et rappelle par cette propriété la chloroxaléthamide et la chlorocarbéthamide.

Digérée pendant quelque temps dans de l'ammoniaque liquide, elle s'y dissout et se transforme en un sel qui cristallise en très beaux prismes et qui n'est autre chose que du chloracétate d'ammoniaque. Dans cette transformation de l'acide en sel, il se forme toujours un peu de sel ammoniac, mais qui dérive de l'action prolongée de l'ammoniaque sur le chloracétate d'ammoniaque.

La chloracétamide se forme également par l'action de l'ammoniaque sur l'éther formique perchloré (Cloez), ainsi que sur les produits de la décomposition ignée des éthers chlorosuccinique et chloroxalique; c'est que ces corps donnent aussi de l'aldéhyde perchloré, comme c'est le cas de l'éther perchloré et de l'éther chlorocarbonique.

En effet, ce dernier se décompose, par la distillation, en acide carbonique, en aldéhyde chloré, en sesquichlorure de carbone et en éther chlorocarbonique oléiforme, mais doué cependant de toutes les propriétés chimiques de l'éther chlorocarbonique normal.

Digitized by Google

Sur l'acide lactamique et l'acide tartramique, par M. Laurent.

(Comptes-rendus mensuels, 1845, numéro 4 et 5.)

Il y a deux ans, M. Laurent émit l'hypothèse que les acides anhydres, en se combinant avec l'ammoniaque, devaient d'abord former des acides analogues aux acides hydratés, et que les nouveaux acides formés pouvaient encore absorber de l'ammoniaque pour constituer des sels d'ammonium.

L'ammoniaque totale, absorbée par les acides anhydres, devait donc se trouver sous deux états différents dans les nouvelles combinaisons.

Ainsi, on devait, par exemple, en traitant le chloranilammon par le chlorure platinique, précipiter la moitié de l'ammoniaque et obtenir un acide (le chloranilam) capable d'échanger 1 éq. d'hydrogène contre 1 éq. de métal ou d'ammonium.

Les corps venant à l'appui de cette théorie sont les acides isamique, chlorisamique, bichlorisamique, oxamique, sulfurique, carbonique, chloramil, camphoramique, lactamique et tartramique. Nous rendrons compte ici du travail de M. Laurent sur ces deux derniers acides.

Acide lactamique.

Le dernier travail de M. Pelouse sur l'acide lactique semble démontrer qu'il peut exister des acides anhydres; car l'acide lactique anhydre, mis en présence des bases, régénère immédiatement les lactates ordinaires.

Acide lactique hydraté	$C^6H^{10}O^5+H^2O$
Acide lactique anhydre	$C^6H^{10}O^5$
Lactide	$C^6H^8O^4$

L'acide anhydre renfermant un nombre impair d'atomes d'oxigène, sa formule doit être double.

M. Pelouze, en traitant cet acide anhydre par l'ammoniaque, a obtenu une combinaison $C^6H^{10}O^4+H^6N^2$ dans laquelle, suivant ce chimiste, l'ammoniaque n'a pas cessé d'être sensible aux réactifs.

Pour vérifier ce fait, M. Laurent traita l'acide anhydre en dissolution dans l'alcool absolu, par le gaz ammoniac; il ne put obtenir la matière cristalline signalée par M. Pelouze.

Après avoir fait bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'ammo-

Digitized by Google

niaque, il y versa du chlorure platinique. Il se forma sur-le-champ un précipité ammoniacal. Après l'avoir séparé par filtration, la liqueur, portée à l'ébullition, forma peu à peu un nouveau précipité de chlorure ammoniacoplatinique.

Le lactate anhydre d'ammoniaque est analogue au camphoracémate d'ammoniaque; sa formule est :

$$C^{12}H^{20}O^{10}+2(H^6N^2),$$

dont l'acide est égal à

$$C^{12}H^{20}O^{10}, H^6N^2.$$

Ayant essayé de préparer le lactamate d'ammonium solide en évaporant sa dissolution, on obtint une matière cristallisée en lames très solubles dans l'eau et l'alcool, et qui ne sont autre chose que la lactamide de M. Pelouze.

On a donc pour la série lactique :

Radicaux.

Radical fondamental,	C^3H^8
Analcide, lactide,	$C^3H^4O^2$

Protogénide.

Amide, lactamide,	C^3H^5AdO+O

Sel.

Acide lactique,	$C^3H^6O+O^2$
Lactates,	$C^3(H^5M)O+O^2$

Homodesmides.

Acide lactidique,	$\left\{\begin{array}{l}C^3H^4O^2\\C^3H^6O+O^2\end{array}\right.$
Lactidates,	$\left\{\begin{array}{l}C^3H^4O^2\\C^3(H^5M)O+O^2\end{array}\right.$
Acide lactamique,	$\left\{\begin{array}{l}C^3(H^5Ad)O+O\\C^3H^6O+O^2\end{array}\right.$
Lactamates,	$\left\{\begin{array}{l}C^3H^5AdO+O\\C^3H^5MO+O^2\end{array}\right.$

Digitized by Google

Acide tartramique.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur de l'acide tartrique anhydre arrosé d'alcool, on obtient deux couches liquides.

La supérieure est de l'alcool, l'inférieure renferme le tartramate d'ammoniaque. Ce sel est insoluble dans l'alcool, soluble en toutes proportions dans l'eau. L'alcool le précipite de la dissolution aqueuse à l'état liquide. Sous l'influence de la chaleur, il perd de l'eau et devient solide en prenant une structure légèrement cristalline. Sa solution aqueuse ne précipite pas le chlorure de calcium; mais, si l'on verse de l'alcool dans le mélange de ces deux sels, il se forme un abondant précipité qui s'agglutine par l'ébullition.

Le tartramate calcique ne donne pas de précipité avec le chlorure platinique par la calcination; il laisse 30 p. c. de carbonate et dégage 1,9 d'azote par la combustion avec l'oxide de cuivre. Ces nombres indiquent que le tartramate d'ammoniaque ou de chaux a dû subir une décomposition partielle sous l'influence de l'eau. On pourrait en tirer une formule qui représenterait 1 éq. de tartramate avec 2 éq. de tartrelate de chaux. Lorsque l'on porte le tartramate calcique à l'ébullition, il se transforme peu à peu en tartrate acide de chaux et en ammoniaque. Cette dernière se reconnait alors à l'aide du chlorure de platine.

Analyse chimique de la lecanora parella.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woeh., 1845, numéro 6.)

Le lichen qui fut le sujet de ces recherches était le lecanora parella, mélangé d'un peu d'urceolaria scruposa, et dans un état de décomposition déjà un peu avancée.

En le traitant successivement par l'éther, par l'alcool bouillant et par l'eau bouillante, on obtint les résultats suivants.

I. *Matières solubles dans l'éther.*

L'extrait éthéré fournit par l'évaporation un résidu verdâtre d'une odeur particulière, faible, d'une saveur mordicante et désagréable.

Il contient de petits cristaux brillants, d'un nouveau corps, la *parelline*, ou mieux l'acide parellique. — L'eau bouillante ne dissout qu'une petite quantité de ce résidu; la liqueur filtrée a une saveur piquante, un peu astringente, et dépose, par le refroidisse-

Digitized by Google

ment, de l'acide lecanorique et de l'éther lecanorique (pseudo-érythrine).

En évaporant la liqueur, on obtient encore un peu d'éther lecanorique, un résidu brun contenant de l'orcine, et une matière astringente particulière qui occasionne la formation d'une substance brune, résineuse, qui se dépose en évaporant au contact de l'air.

Le résidu éthéré fut ensuite lavé avec l'alcool ou l'éther froid pour enlever la matière colorante verte, et dissous dans l'alcool bouillant.

Par le refroidissement, on obtient une masse blanche cristalline d'acide lecanorique contenant souvent de l'acide parellique.

La solution éthérée ou alcoolique verte, évaporée et reprise par l'alcool, donne un résidu formé des deux acides et d'une matière grasse verdâtre, non cristalline et infusible, qui accompagne avec ténacité l'acide lecanorique. La solution alcoolique contient, outre les deux acides, deux autres matières grasses, qu'on en sépare en évaporant et en traitant le résidu par la baryte, qui dissout seulement les deux acides; le résidu, lavé avec l'eau et redissous dans l'alcool, donne avec une solution alcoolique d'acétate de plomb un précipité gris-verdâtre.

La liqueur, mélangée avec de l'eau, laisse déposer peu à peu une graisse brun-verdâtre qui se rassemble en gouttelettes à la surface de l'eau lorsqu'on la fait bouillir.

Le précipité plombique, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit une graisse brune ou verte moins fusible que la précédente, mais qui fond cependant dans l'eau à 100°.

II. *Matières solubles dans l'alcool.*

L'extrait alcoolique fournit un résidu vert foncé, brunâtre, très amer, mais non astringent, qui fut traité en vase clos par l'alcool froid; celui-ci dissout une grande partie de la chlorophylle, les deux graisses fusibles et un peu d'acide parellique.

Le résidu moins coloré fut traité par l'alcool bouillant; il dépose peu à peu une grande quantité d'une matière blanche-verdâtre, formée par la graisse blanche infusible et mélangée de petits cristaux brillants d'acide parellique bien plus lourds que la graisse, ce qui permet de les séparer par lavage et décantation.

La liqueur alcoolique produit, par l'addition d'eau, un précipité formé des deux graisses fusibles et d'acide parellique : l'eau elle-même se colore en jaune brun; par l'évaporation, elle dépose à sa surface et sur les parois du vase une substance brune, insoluble

Digitized by Google

dans l'eau ; le liquide, filtré et évaporé à siccité, donna un résidu brun, amer, semblable à de la matière extractive, et contenant du sel marin, du sulfate de soude, du carbonate et phosphate de chaux qu'on en isola par l'incinération.

L'extrait alcoolique ne contenait point d'acide lecanorique.

III. *Matières solubles dans l'eau.*

L'eau bouillante laissa déposer une matière floconneuse, probablement de l'iniline; elle fut dissoute dans de la potasse caustique et précipitée par un acide.

La solution aqueuse évaporée donna un résidu brun, formé principalement de gomme.

Acide lecanorique.

Il se dissout dans 2,500 part. d'eau bouillante, et s'en dépose, par le refroidissement, en petites aiguilles; il exige 15 part. d'alcool bouillant de 80 p. c., et 150 part. d'alcool à 16°, ainsi que 80 part. d'éther à 16°.

Ces solutions rougissent le papier de tournesol; il se dissout dans les carbonates alcalins en dégageant l'acide carbonique.

Les lecanorates de baryte et de chaux sont coagulés par l'alcool; ce coagulum est jaune, ne se décompose pas en chauffant la liqueur alcoolique, et se redissout sans résidu dans l'eau. Les sels alcalins ne sont point coagulés.

L'acide nitrique décompose l'acide lecanorique et produit de l'acide oxalique.

L'acide sulfurique étendu le transforme en orcine, de même que les alcalis. L'acide acétique bouillant le dissout plus facilement que l'eau, et le dépose en aiguilles par le refroidissement.

Une goutte de chlorure ferrique produit une coloration rouge dans la solution alcoolique de l'acide, qui en est précipité par l'eau avec une couleur pourpre. Un excès d'acide empêche la précipitation de l'oxide ferrique par l'ammoniaque à froid ; mais en chauffant il se dépose un précipité brun, combinaison de l'acide lecanorique avec l'oxide ferrique. Une solution alcoolique de l'acide précipite à la longue en vert une solution alcoolique d'acétate de cuivre. Elle ne précipite point celles de plomb, de sublimé, de chlorure aurique et de nitrate d'argent. En ajoutant à cette dernière de l'ammoniaque et faisant bouillir, l'argent est réduit à l'état métallique; il en est de même en ajoutant de la potasse au chlorure d'or.

Digitized by Google

En faisant bouillir l'acide lecanorique avec de l'alcool ou de l'esprit de bois, il se transforme en éther lecanorique de l'éthyle et du méthyle, solubles dans l'eau.

Soumis à la distillation sèche, il fournit un sublimé d'orcine pure, ne contenant pas de parties grenues qui proviendraient de l'acide parellique.

Formule de l'acide desséché pendant peu de temps à 100° :

$$C^{18}H^{18}O^{9}=C^{18}H^{16}O^{8}+H^{2}O.$$

Acide desséché pendant longtemps à 100° :

$$C^{18}H^{16}O^{8}.$$

Éther lecanorique (pseudo-érythrine).

S'obtient par l'ébullition prolongée de l'acide avec l'alcool ; on évapore à sec, on dissout dans l'eau bouillante, et l'éther s'en dépose en lamelles ou en aiguilles ; les eaux-mères contiennent encore un peu d'éther et de l'orcine. L'éther, traité par une quantité d'eau bouillante insuffisante pour le dissoudre, fond et se rassemble en gouttelettes huileuses au fond du liquide. L'acide lecanorique pur ne forme point d'éther par l'ébullition avec $C^{4}H^{10}O$.

L'éther lecanorique se dissout dans 96 part. d'eau bouillante ; il est plus soluble dans l'alcool et l'éther ; ses solutions sont neutres ; sa saveur, qui d'abord est faible, devient plus tard brûlante.

En le chauffant avec précaution, on peut le sublimer ou distiller sans altération notable. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid sans altération, l'eau l'en précipite : l'acide nitrique ne l'attaque point à froid ; à chaud, il y a décomposition et production d'acide oxalique. Il est insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans les solutions alcalines.

Les acides l'en précipitent sous forme de masse cristalline. La solution dans la potasse caustique peut être portée à l'ébullition sans décomposition notable ; avec un excès de potasse, il y a peu à peu altération ; il se dégage de l'alcool, et le résidu contient de l'orcine.

L'éther se dissout sans altération dans l'ammoniaque ; mais, au contact de l'air, il prend une teinte rouge.

Avec la baryte caustique, il forme, par une ébullition prolongée, du carbonate de baryte.

Une solution d'éther lecanorique dans l'eau bouillante ne précipite point l'acétate de plomb, le sublimé et le sulfate de cuivre.

Digitized by Google

L'acétate de plomb basique et le chlorure ferrique donnent des précipités blancs et bruns.

Le nitrate d'argent ne forme point de précipité sans l'addition d'ammoniaque. En chauffant, il y a réduction de métal; il en est de même du chlorure aurique, qui est également précipité à l'état métallique brillant; la réduction est favorisée par la présence d'un alcali. Le chlorure platinique ne produit pas de réaction.

La formule de ces corps est :

$$C^{22}H^{26}O^{9}=C^{18}H^{16}O^{8}+C^{4}H^{10}O.$$

Lecanorate méthylique.

$$C^{22}H^{22}O^{9}=C^{18}H^{16}O^{8}+C^{2}H^{6}O.$$

Se prépare comme l'éther lecanorique; il est bien plus soluble dans l'eau, et cristallise en aiguilles soyeuses, brillantes.

Il fond, dans très peu d'eau bouillante, en gouttelettes huileuses qui tombent au fond du liquide. Sa solution dans l'esprit de bois produit par l'évaporation spontanée des cristaux brillants.

Ses autres propriétés sont les mêmes que celles de l'éther lecanorique.

Orcine.

$$C^{18}H^{24}O^{8},$$

ou bien :

$$C^{16}H^{22}O^{7}=C^{16}H^{16}O^{4}+3H^{2}O.$$

Les analyses ne décident point entre ces deux formules.

On prépare l'orcine le plus facilement en faisant bouillir l'acide lecanorique soit pur, soit impur, avec la baryte; les matières grasses et la chlorophylle restent insolubles.

L'excès de baryte est enlevé par un courant d'acide carbonique; on filtre, on évapore, et on fait cristalliser la liqueur.

Pour purifier les cristaux, on les fait bouillir avec un excès d'hydrate d'alumine ou d'oxide ferrique qui s'empare d'une matière brune résineuse. Si l'orcine n'est pas complétement décolorée, on la distille, et on interrompt la distillation dès que des matières colorantes commencent à passer. Le produit, dissous dans l'eau et évaporé dans le vide, fournit une cristallisation d'orcine très pure.

L'acide nitrique dissout l'orcine; en chauffant, la liqueur rougit, il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se dépose une matière floconneuse, résineuse, d'une couleur rouge foncé, qui devient rouge

Digitized by Google

clair par la dessiccation : elle est soluble dans l'alcool et dans les alcalis ; l'action prolongée de l'acide nitrique donne naissance à de l'acide oxalique.

La solution aqueuse d'orcine ne précipite point, même à chaud, le sublimé, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre, la gélatine et la noix de galle. Le chlorure ferrique produit un précipité rouge foncé, tirant sur le noir. L'ammoniaque détruit cette couleur en précipitant l'oxide, précipitation qui n'est point empêchée, même par un excès d'orcine.

Le nitrate d'argent ne produit point de précipité, même à chaud ; en ajoutant de l'ammoniaque, il se forme un précipité floconneux à froid, qui se réduit, en chauffant, en produisant un très beau miroir métallique, tandis que la liqueur se colore en rouge. Le chlorure d'or est réduit, et l'or se précipite à l'état de poudre brune.

Une solution de bichromate potassique donne peu à peu à chaud un précipité brun.

Le chlore est absorbé par l'urine avec dégagement de chaleur et de gaz chlorhydrique ; la matière fond et se concrète ensuite en une matière cristalline, la *chlorocéide*.

Elle fond à 59°, se dissout dans l'eau bouillante (un excès fond et présente l'aspect d'une huile épaisse) et cristallise, par le refroidissement, en aiguilles blanches. On peut également l'obtenir cristallisée au moyen de l'alcool. Ses solutions rougissent la teinture de tournesol.

Sa saveur est forte, piquante et fraîche. Elle se dissout dans les alcalis, et peut être mise en ébullition avec eux sans se décomposer.

Les acides l'en séparent de nouveau à l'état cristallin.

La baryte forme avec elle une combinaison insoluble.

L'acide nitrique ne l'attaque que difficilement, et la solution contient du chlore libre.

Sa solution alcoolique ne précipite point le nitrate d'argent ; mais par l'ébullition, il se produit un précipité considérable de chlorure d'argent.

Le chlorure d'or est également immédiatement réduit.

L'iode n'attaque point l'orcine.

En précipitant l'orcine par le sous-acétate de plomb, on obtient un précipité blanc, qui se décompose facilement en devenant rouge.

Sa formule est :

$$[C^{16}H^{16}O^{4}+PbO+4PbO]\,?$$

Digitized by Google

	Calcul.		Expérience.	
Carbone,	1223,0	14,06	14,50	13,31
Hydrogène,	99,8	1,14	1,20	1,17
Oxigène,	400,0	4,62	4,36	5,84
Oxide de plomb,	6972,5	80,18	79,94	79,68
	8695,3	100,00	100,00	100,00

Acide parellique.

Il accompagne souvent l'acide lecanorique et lui ressemble par ses caractères physiques.

Pour séparer ces deux corps, on éthérifie l'acide lecanorique, qui devient par là soluble dans l'eau ; ou bien on traite par la baryte caustique; le parellate barytique reste insoluble dans l'eau ; on traite par l'acide hydrochlorique, on lave, et on dissout dans l'alcool bouillant, d'où l'acide parellique se dépose en longues aiguilles.

Il est très peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en flocons légers. Il se dissout dans l'éther et l'alcool; cette dernière solution rougit le papier de tournesol et a une saveur très amère.

L'eau l'en précipite sous forme gélatineuse.

En laissant évaporer lentement la solution alcoolique, l'acide parellique cristallise en cristaux courts réguliers, très brillants, contenant 1 at. d'eau de plus que les aiguilles.

Ces cristaux perdent 2 at. d'eau à 100° en devenant opaques.

Ses aiguilles n'en perdent à 100° que 1 atome.

Chauffé dans un tube, l'acide fond et se volatilise en donnant naissance à une huile qui se concrète en une masse solide souvent cristalline, et renfermant de longues aiguilles.

Avec l'acide nitrique, il y a production d'acide oxalique.

L'acide acétique le dissout plus facilement que la potasse.

Traité par la potasse caustique, l'acide parellique se gonfle en une masse gélatineuse qui finit par se dissoudre.

Les acides en précipitent à froid une gelée épaisse d'acide parellique; en faisant bouillir la solution alcaline, il n'y a plus de précipité immédiat par l'addition d'un acide; mais au bout de quelque temps apparaissent de petits cristaux octaédriques brillants. Lorsqu'on fait bouillir la solution alcaline pendant longtemps, il ne se produit plus de précipité par les acides. En faisant bouillir le parellate barytique avec un excès d'eau de baryte, il se dissout, et l'addition d'un acide ne produit point de précipité, mais au bout de quelques heures se déposent de petits octaèdres brillants. Une

Digitized by Google

ébullition prolongée donne naissance (comme avec la potasse) à une matière amorphe, brune, amère, de nature extractive et à du carbonate barytique. L'eau de chaux produit les mêmes réactions.

Les petits cristaux, en contact avec l'eau bouillante, fondent d'abord et se dissolvent ensuite. La solution ne reproduit plus les cristaux par le refroidissement. Ils se dissolvent facilement dans l'alcool froid, qui les reproduit par l'évaporation.

L'acide parallique se dissout moins facilement dans l'ammoniaque que dans la potasse; par l'évaporation, l'ammoniaque se dégage et l'acide cristallise seul en petites aiguilles. En faisant bouillir la solution ammoniacale, elle se colore en jaune, puis en brun; l'acide parellique s'altère et se transforme en une matière brune de nature extractive.

L'ébullition prolongée avec l'eau transforme également l'acide parellique en une matière amorphe, jaune et amère.

L'acide parellique décompose les carbonates. Sa solution alcoolique donne, avec l'acétate de cuivre, un précipité vert; avec l'acétate et le sous-acétate de plomb, un fort précipité blanc.

Elle ne précipite point le sublimé ni le nitrate d'argent; en ajoutant de l'ammoniaque, il se forme dans la solution argentique un précipité qui se réduit par l'ébullition.

L'acide parellique ne réduit le chlorure d'or que sous l'influence de la potasse.

M. Schunck assigne à cet acide les formules suivantes :

Acide desséché à 100°,	$C^{21}H^{14}O^{9}$
Acide cristallisé en aiguilles,	$C^{21}H^{14}O^{9}+aq.$
Ac. cristall en cristaux réguliers,	$C^{21}H^{14}O^{9}+2aq.$
Parellate plombique,	$C^{21}H^{14}O^{9}, PbO+aq.$

Matière astringente soluble dans l'éther.

Elle semble avoir quelque analogie avec le tannin. Sa solution aqueuse précipite la gélatine, l'acétate de plomb, la baryte, et donne une coloration rouge avec le chlorure ferrique; elle ne précipite point l'eau de chaux, le chlorure mercurique, le nitrate d'argent et l'émétique.

Graisse infusible, soluble dans l'alcool bouillant.

Elle ne peut être obtenue entièrement blanche; desséchée, elle

Digitized by Google

est verte, compacte, cassante, et ne peut être fondue sans altération.

Sa solution alcoolique est neutre et est précipitée par l'acétate de plomb; elle ne se saponifie pas, et ne se dissout que peu dans l'éther.

Graisse fusible non précipitée par l'acétate de plomb.

Elle ressemble au xanthophylle de Berzélius; molle et gluante à la température ordinaire, elle fond, à 60° c., en gouttelettes brunes ou vertes, suivant l'état de la chlorophylle qui la colore.

La solution alcoolique est également colorée. La graisse se dissout dans les alcalis et les carbonates alcalins; les acides l'en précipitent.

Graisse précipitée par l'acétate de plomb.

Elle fond au-dessous de 100°, et contient surtout la chlorophylle, dont on ne peut la séparer au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique.

Nouveau produit de décomposition de l'urée, par MM. Liebig et Woehler.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woeh., 1845, numéro 6.)

En soumettant de l'urée sèche et pure à la distillation, la plus grande partie ne se transforme point en acide cyanurique, mais en un nouveau corps, qu'on peut considérer comme du cyanate ammonique, moins les éléments de 2 at. d'acide carbonique; d'après ses réactions, il appartient à la série du mellon.

En traitant le résidu de la distillation par une grande quantité d'eau bouillante, le nouveau corps reste insoluble.

Il forme à l'état sec une poudre blanche, facilement soluble dans les alcalis et les acides, et qui en est précipitée par la neutralisation. Une action prolongée de ces agents le transforme en ammoniaque et acide cyanique. Chauffé fortement à l'état sec, il laisse un résidu jaune-citron, qui, par la calcination, se décompose en cyanogène et azote. La formule de ce corps est :

$$C^6N^8H^8O^4$$

Digitized by Google

ou :

$$C^3N^4H^4O^2.$$

De l'action du chlore sur l'acide cinnamique, par M. Stenhouse.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woeh., 1845, numéro 7.)

L'acide cinnamique avait été préparé en traitant le styrax liquide par une solution assez concentrée de soude caustique, aussi longtemps qu'il fournissait de l'acide. La liqueur alcaline, étendue d'eau, laisse déposer une quantité considérable de résine, et en ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide cinnamique, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Action du chlorure de chaux sur l'acide cinnamique.

En distillant l'acide avec une solution saturée de chlorure de chaux, il se fait une effervescence assez vive, due au dégagement d'acide carbonique, et il passe dans le récipient une huile avec un peu d'acide et d'eau. Cette huile est plus pesante que l'eau, et possède une odeur particulière rappelant celle de l'essence d'amandes amères et de spirée. La saveur est forte et piquante.

L'huile ne peut point être distillée seule sans se décomposer partiellement en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique ; mais on la purifie facilement en la distillant avec de l'eau et la desséchant sur du chlorure calcique, ou au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide. Elle brûle facilement avec une flamme fuligineuse et verdâtre. La potasse caustique l'attaque à l'aide de la chaleur en formant du chlorure potassique. L'acide nitrique concentré l'oxide avec dégagement d'oxide nitrique, et par le refroidissement l'huile se concrète en une masse cristalline. Celle-ci constitue un acide nitrogéné, cristallisant facilement, très soluble dans l'eau et l'alcool, et formant avec les alcalis des sels dont les solutions ne troublent point les sels de chaux ou d'argent.

Cette huile est, d'après M. Stenhouse, un hydrogène carboné dont une partie de l'hydrogène est remplacée par le chlore, et dont l'étude est encore à faire.

Cette même huile se forme encore par l'action du chlore ou du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique sur l'acide cinnamique dissous dans l'eau bouillante.

Digitized by Google

Dans le résidu de la cornue, on trouve un acide uni à la chaux; cet acide n'est autre que l'acide benzoïque; mais si l'action du chlorure de chaux se prolonge, au lieu d'acide benzoïque il se forme de l'acide chlorobenzoïque dans lequel l'hydrogène est remplacé par du chlore. Ces acides s'obtiennent aussi directement en traitant l'acide benzoïque par le chlore.

M. Stenhouse ne parvint pas à les isoler à l'état de pureté; il n'avait que des mélanges des acides.

$C^{14}H^{12}O^4$	Acide benzoïque.
$C^{14}\left\{\begin{matrix}H^{10}\\Cl^2\end{matrix}\right\}O^4$	Acide monochlorobenzoïque (chlorobenzoasique).
$C^{14}\left\{\begin{matrix}H^{8}\\Cl^8\end{matrix}\right\}O^4$	Acide bichlorobenzoïque (chlorobenzoésique).

Ces acides chlorés sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther, assez solubles dans l'eau bouillante, très peu solubles dans l'eau froide.

Ils cristallisent en petites aiguilles étoilées et brillantes. Leur saveur est piquante; chauffés, ils fondent et se volatilisent; leurs vapeurs irritent les organes de la respiration. Ils fondent aussi quand on les chauffe avec une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre. L'acide ne précipite point le nitrate d'argent; mais en ajoutant un alcali, il se précipite du chlorobenzoate d'argent qui est moins soluble que le benzoate.

[*Note*. On prépare très facilement les acides chlorés, non seulement de l'acide benzoïque, mais aussi de l'acide cinnamique, en ajoutant au sel potassique ou sodique, 1 ou 2 ou 3 au plus d'équivalents de potasse caustique, et en y faisant passer un courant de chlore jusqu'à ce que l'acide chloré commence à être mis en liberté. Ces acides (dont M. Stenhouse n'a indiqué aucune propriété caractéristique [densité, point de fusion, point d'ébullition, propriétés des sels, etc.]) sont intéressants par les dérivés qu'on en obtient par l'action des alcalis caustiques et de l'acide nitrique. Ils seront prochainement décrits dans un mémoire sur l'examen des baumes de Tolu et du Pérou. Ek.]

Digitized by Google

Sur les combinaisons de la fécule avec l'acide sulfurique, par M. Fehling.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woehler, 1845, numéro 7.)

M. Blondeau de Carolles, dans ses recherches sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec le ligneux et la fécule, avait assigné aux combinaisons du ligneux les formules suivantes :

(C=75. H=6,25.)

$C^{18}H^{36}O^{18}+SO^3+SO^3$, $PbO+2$ aq.

$C^{10}H^{20}O^{10}+SO^3+SO^3$, $CaO+2$ aq.

$C^4H^8O^4+SO^3+SO^3$, $CaO+2$ aq.

et à celles de la fécule avec l'acide sulfurique :

$C^{36}H^{72}O^{36}+SO^3+SO^3$, BaO

$C^{24}H^{48}O^{24}+SO^3+SO^3$, BaO.

D'après cela, 2 éq. d'acide sulfurique ne neutralisent qu'un éq. de base, comme dans l'acide sulfovinique, et suivant la durée de l'action de l'acide sulfurique, l'équivalent de la copule est plus ou moins élevé.

Les recherches de M. Fehling confirmèrent en général ce résultat : seulement, dans ses analyses, quoique l'hydrogène et l'oxigène fussent toujours dans les rapports pour faire de l'eau, la copule contenait toujours plus d'équivalents de carbone que d'oxigène, non seulement pour les combinaisons desséchées à 100°, mais aussi pour celles qui l'avaient été sous le récipient de la machine pneumatique ou dans l'air sec à 15°.

Ces combinaisons furent préparées en mélangeant peu à peu de la fécule avec l'acide sulfurique ; la masse devient bientôt jaunâtre, puis rougeâtre, et, après six à douze heures, d'un rouge foncé. Le temps fixé pour la réaction étant écoulé, on verse lentement le liquide dans l'eau, en évitant une élévation de température au-dessus de 25° ; la liqueur est neutralisée par le carbonate de baryte ou de plomb ; la portion filtrée est ordinairement trouble, mais elle s'éclaircit peu à peu en y ajoutant de l'alcool ; on évapore ensuite dans un courant d'air sec à 25° ; il se dépose quelquefois encore un peu de carbonate de baryte ou de plomb ; on dessèche ensuite le sel dans le vide de la machine pneumatique, et finalement avant l'analyse pendant quelques heures au bain-marie à 100°.

Si la dessiccation à 100° n'a pas duré plus de trois à quatre heures,

Digitized by Google

le sel se redissout complétement dans l'eau ; en la prolongeant pendant plus longtemps, il ne se dégage plus que très peu d'eau, mais aussi le sel ne se redissout plus complétement.

L'acide préparé au moyen du sel de plomb et de l'hydrogène sulfuré, évaporé lentement dans le vide à 10°, est blanc, amorphe, très hygroscopique, d'une saveur franchement acide.

Les sels de chaux, baryte, plomb, potasse et soude sont tous incristallisables. M. Fehling s'est borné, pour cette raison, à examiner les sels de baryte.

Pour s'assurer s'ils contenaient de la dextrine ou du sucre, ils furent dissous dans l'eau et précipités dans l'alcool ; la solution ne contenait point de sucre et seulement une trace du sel de baryte, et le précipité avait la même composition qu'auparavant.

1 fécule, 2 1/2 acide sulfurique, } en contact pendant douze heures, fournirent un sel ayant la composition :

$$C^{12}H^{22}O^{11}+SO^3, BaO.$$

---

1 fécule, 2 1/2 acide sulfurique, } pendant vingt-quatre heures en contact, donnèrent :

$$C^{16}H^{28}O^{14}+SO^3+SO^3, BaO.$$

---

1 fécule, 1 1/2 acide sulfurique, } pendant trois heures en contact,

ou bien :

1 fécule, 2 1/2 acide sulfurique, } pendant vingt-quatre heures :

$$C^{20}H^{32}O^{16}+SO^3+SO^3, BaO;$$

et, en outre, le même sel avec 2 aq. ou 3 aq., suivant le degré de dessiccation.

---

1 fécule, 2 acide sulfurique, } pendant vingt-quatre heures et trente-six heures :

$$C^{24}H^{40}O^{20}+SO^3+SO^3, BaO.$$

Ce sel, desséché seulement à l'air, contenait en outre 3 aq.

Digitized by Google

1 fécule, 1 1/2 acide sulfurique, } pendant quarante-huit heures,

1 fécule, 1 1/2 acide sulfurique, } pendant trente-six heures,

1 fécule, 2 1/2 acide sulfurique, } pendant une demi-heure :

$$C^{28}H^{48}O^{24}+SO^3+SO^3, BaO.$$

Le sel desséché à l'air contenait encore 4 aq.

---

1 fécule, 2 1/2 acide sulfurique, } pendant quarante-huit heures, donnent :

$$C^{32}H^{52}O^{26}+SO^3+SO^3, BaO.$$

Les sels desséchés dans l'air et dans le vide contiennent encore 2 et 3 éq. d'eau.

---

1 fécule, 1 1/2 acide sulfurique, } pendant soixante-douze heures :

$$C^{36}H^{60}O^{30}+SO^3+SO^3, BaO.$$

Le sel séché à l'air contient encore 4 at. d'eau.

---

1 fécule, 2 1/2 acide sulfurique, } pendant soixante heures :

$$C^{40}H^{64}O^{32},+SO^3+SO^3, BaO.$$

---

1 fécule, 1 1/2 acide sulfurique, } pendant une heure et demie :

$$C^{44}H^{76}O^{38}+SO^3+SO^3, BaO.$$

L'équivalent de la copule dépend de différentes circonstances, soit de la quantité relative d'acide, mais plus encore de la température extérieure et de la durée de la réaction.

En effet, en mélangeant 1 fécule avec 2 1/2 d'acide sulfurique, et en étendant dans des intervalles différents une partie du liquide d'eau, on obtint des sels de baryte contenant sur 1 équivalent de baryte :

Digitized by Google

Après 12 heures,		12 équiv. de carbone.	
24	—	20	—
36	—	36	—
48	—	32	—
60	—	40	—

Après huit jours, il y eut plus de 110 éq. de carbone sur 1 éq. de baryte, mais on put également constater distinctement la présence de la dextrine et du sucre.

L'acide sulfoféculique, dissous dans l'eau, se décompose très facilement; de l'acide sulfurique libre, de la dextrine, du sucre, sont les produits derniers de cette décomposition. A 20-25°, l'acide libre commence à précipiter les sels de baryte; à 100°, elle noircit facilement lorsqu'elle est concentrée. Le sel de baryte se décompose bien moins facilement que l'acide libre; sa solution aqueuse peut être exposée pendant plusieurs jours à une température de 20° sans se troubler; à 100°, elle s'altère assez rapidement; cependant il faut une température longtemps prolongée pour que la composition soit complète.

Il est assez remarquable que la copule des différents acides contienne un nombre d'atomes de carbone exactement divisible par quatre. En effet, les sels de baryte desséchés à 100° sont :

$$C^{12}H^{22}O^{11}+2SO^3+BaO$$
$$C^{16}H^{28}O^{14}+2SO^3+BaO$$
$$C^{20}H^{32}O^{16}+2SO^3+BaO$$
$$C^{24}H^{40}O^{20}+2SO^3+BaO$$
$$C^{28}H^{48}O^{24}+2SO^3+BaO$$
$$C^{32}H^{52}O^{26}+2SO^3+BaO$$
$$C^{36}H^{60}O^{30}+2SO^3+BaO$$
$$C^{40}H^{64}O^{32}+2SO^3+BaO$$
$$C^{44}H^{76}O^{38}+2SO^3+BaO.$$

[Cette circonstance tend à prouver que les sels analysés n'étaient pas simplement des mélanges, et elle montre en même temps la tendance des formules organiques à être simplifiées.]

Digitized by Google

Sur les matières cireuses contenues dans les plantes, par Mulder.

(Scheikund. Onderzoek., Deel, II, p. 157.)

La chlorophylle, les matières colorantes jaunes et rouges des feuilles contiennent toutes une matière cireuse particulière sur laquelle M. Mulder a fait quelques expériences.

Cette substance, extraite par l'éther des baies de sorbier, et séparée autant que possible de la matière colorante rouge, ressemble parfaitement à la substance cireuse qu'on obtient dans la préparation de la phloridzine, en extrayant l'écorce de la racine de pommier par l'alcool, et évaporant la liqueur.

L'analyse démontra que ces deux matières sont identiques et possèdent la même composition représentée par la formule :

$$[C^{20}H^{32}O^{5}].$$

La matière cireuse extraite des racines du pommier était un peu plus colorée que celle obtenue au moyen des baies de sorbier.

Toutes les deux furent décolorées par le chlore et isolées par l'évaporation de leurs solutions éthérées.

Cette matière ($C^{20}H^{32}O^{5}$) est insoluble dans l'eau, et moins soluble dans l'alcool que dans l'éther. Le point de fusion de celle obtenue par les baies de sorbier était = à 83°. En la traitant par les alcalis, elle n'est saponifiée qu'en partie, ce qui doit la faire envisager comme une combinaison de diverses substances organiques.

M. Mulder a fait aussi quelques expériences sur la matière cireuse de l'herbe.

On fit digérer l'herbe d'une prairie à la température ordinaire, et pendant plusieurs jours, avec de l'éther ; la solution verte filtrée et distillée donna un résidu qui fut redissous dans l'alcool bouillant.

Par le refroidissement, il se forma un dépôt d'une matière grasse floconneuse ; ce dépôt, recueilli et lavé sur un filtre avec de l'alcool froid, fut redissous dans l'alcool bouillant, et séparé par le refroidissement ; cette opération fut répétée plusieurs fois pour avoir la matière blanche.

On chassa ensuite l'alcool par la chaleur, qui fit en même temps fondre la cire. M. Mulder opère de la même manière avec les feuilles de syringa et celles de la vigne. Les substances extraites de ces trois plantes possédaient des propriétés égales et tellement identiques avec celles de la cire ordinaire, qu'il est impossible de conserver des doutes sur leur nature.

Digitized by Google

Par l'analyse on trouva :

1° *Pour la cire de l'herbe.*

Carbone,	= 79,83
Hydrogène,	= 13,33
Oxigène,	= 6,84
	100,00

2° *Pour la cire des feuilles de syringa.*

Carbone,	= 80,46
Hydrogène,	= 13,28
Oxigène,	= 6,26
	100,00

Méthode d'analyse de cendres de végétaux, par MM. Frésénius et Will.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Liebig. et Woehler, 1845, numéro 6.)

On peut diviser les cendres végétales, d'après leur composition, en trois groupes principaux :

1° Cendres avec prédominence de *carbonates alcalins et terreux*, telles que celles fournies par les différentes espèces de baies, les herbes, les lichens, etc., qui sont riches en sels à acides végétaux.

2° Cendres dans lesquelles dominent les *phosphates alcalins et terreux :* presque toutes les cendres de graines y appartiennent.

3° *Cendres riches en silices :* elles sont fournies par les tiges des graminées, des équisétacées, etc.

Il est évident que cette classification n'est point rigoureuse, puisque telles cendres, par exemple de viscum album, des glands de chêne (*quercus robur*), des châtaignes (*fagus castanea*) sont à la fois riches en carbonates et en phosphates.

Les cendres de plusieurs semences, telles que le millet (*milium sativum*), de l'avoine (*avena sativa*), et même de l'orge (*hordeum vulgare*), sont tellement riches en silice qu'on pourrait presque les ranger dans la troisième classe.

Digitized by Google

Préparation des cendres.

On nettoie les plantes fraîches et vigoureuses, aussi bien que possible, de toute poussière adhérente, mais sans les laver, l'eau pouvant leur enlever des sels solubles. Les bois, les branches, les racines sont le plus facilement incinérées, après une bonne dessiccation préalable sur une plaque très propre en fonte; les feuilles, les fruits et les semences sont brûlés dans un creuset de Hesse placé obliquement entre des charbons ardents. Quelquefois les cendres deviennent facilement blanches, surtout lorsqu'on ne remue point la masse charbonnée, ce qui détruirait le squelette cendré, et rendrait l'accès de l'air impossible dans les interstices des cendres; mais souvent, surtout à cause de la présence d'une grande quantité de phosphates, elles exigent une calcination extrêmement prolongée pour brûler les dernières parcelles de charbon.

Les cendres, ainsi préparées, sont enfin encore grillées dans une capsule en platine en les remuant continuellement (opération qui n'est pas toujours nécessaire), puis réduites en poudre très fine, mélangées exactement, et enfermées dans un flacon sec et bien bouché.

L'analyse qualitative fait reconnaître facilement à quel groupe appartient une cendre; on examine d'abord si elle est entièrement soluble dans l'acide hydrochlorique, ce qui a lieu pour presque toutes les cendres, excepté celles des herbes qui sont très riches en silice.

Lorsqu'on ajoute à la solution hydrochlorique d'une cendre (après la séparation de la silice) de l'acétate d'ammoniaque ou qu'on la neutralise par l'ammoniaque, et qu'on ajoute ensuite de l'acide acétique libre, il reste presque toujours un précipité blanc-jaunâtre, gélatineux, qui consiste en phosphate ferrique. Après avoir filtré, en sursaturant la liqueur d'ammoniaque, quelques cendres fournissent un nouveau précipité, d'autres n'en fournissent point.

Si le précipité est rouge, c'est-à-dire qu'il consiste en oxide ferrique, ou si, même après un temps prolongé (la liqueur étant à l'abri du contact de l'air), il ne se forme plus de dépôt, on est sûr que la cendre ne contient, outre le phosphate ferrique, aucun autre phosphate. Mais, s'il se dépose un précipité blanc (phosphate de chaux et de magnésie), on en conclut que la cendre contient plus d'acide phosphorique que n'en peut absorber l'oxide ferrique.

Digitized by Google

A. *Analyse de cendres riches en carbonates et en phosphates.*

1° *Détermination de la silice, du charbon et du sable.* On traite à peu près 4 gr. de cendres (solubles dans les acides) par de l'acide hydrochlorique, dans un ballon à col incliné, pour éviter une projection de matière par l'acide carbonique, et on chauffe doucement jusqu'à ce que tout soit dissous (à l'exception du charbon et du sable). La solution est évaporée à siccité et légèrement frittée pour rendre la silice insoluble; après le refroidissement, on humecte le résidu d'acide chlorhydrique concentré, et une demi-heure après on y ajoute la quantité d'eau convenable. On fait bouillir le tout, et on filtre la liqueur acide à travers un filtre lavé à l'acide desséché à 100° et pesé d'avance.

La silice (mélangée de charbon et de sable, si la cendre n'avait pas été blanche et tout-à-fait pure) reste sur le filtre. On la lave, on la dessèche, et on la détache avec soin du papier pour l'introduire dans une capsule en platine. On l'y fait bouillir pendant une demi-heure avec une solution pure de potasse ou de soude caustique, qui dissout facilement toute la silice sans attaquer le sable; on filtre la liqueur à travers le même filtre, on lave et on dessèche le résidu à 100°. Son poids, abstraction faite du poids du papier, indique la quantité de sable et de charbon.

On détermine, à la manière ordinaire, la silice contenue dans la solution alcaline filtrée.

La solution hydrochlorique filtrée (séparation de la silice, du charbon et du sable) bien mélangée pour qu'elle soit parfaitement homogène, est divisée en 3 ou 4 parties égales, ce qui se fait facilement au moyen d'une pipette graduée.

Une partie sert à la détermination du fer (manganèse) et des terres alcalines.

Une deuxième à la détermination des alcalis.

Une troisième à la détermination des acides phosphorique et sulfurique.

a. *Détermination de l'oxide ferrique et des terres alcalines.*

On ajoute à la liqueur de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre entièrement par l'agitation; on y verse ensuite de l'acétate d'ammoniaque et de l'acide acétique libre jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction franchement acide. L'aspect du précipité laisse reconnaître facilement s'il contient encore du

Digitized by Google

phosphate de chaux. On chauffe doucement et l'on filtre. Le précipité blanc-jaunâtre, gélatineux, lavé et calciné, est calculé d'après la formule :

$$[3P^2O^5, 2Fe^2O^3].$$

Si la liqueur contient encore de l'oxide de fer ou de manganèse, on précipite ces deux métaux par le sulfure ammonique.

La chaux est précipitée à l'état d'oxalate par l'oxalate neutre d'ammoniaque, et la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Si la cendre contient, outre le phosphate ferrique, encore du phosphate de manganèse, on ajoute à la solution hydrochlorique du chlorure ferrique pour fixer tout l'acide phosphorique au fer, puis de l'acétate d'ammoniaque, et on neutralise presque exactement par l'ammoniaque. Par l'ébullition, tout l'acide phosphorique et presque tout le fer sont précipités. On précipite ensuite le manganèse par le sulfure ammonique, et, s'il contenait encore du fer, on l'en débarrasserait, après l'avoir redissous dans l'acide chlorhydrique, mélangé d'acide nitrique au moyen du carbonate barytique.

b. *Détermination des alcalis.*

On ajoute à la liqueur de la baryte caustique jusqu'à réaction alcaline. On se débarrasse ainsi des acides phosphorique et sulfurique, de tout le fer, de la magnésie et de la chaux combinée à l'acide phosphorique. Le précipité ayant été lavé, on ajoute à la liqueur du carbonate d'ammoniaque, et on chauffe jusqu'à ce que le précipité soit devenu lourd et grenu.

La liqueur filtrée est évaporée à siccité, et le résidu calciné jusqu'à ce que tous les sels ammoniacaux se soient volatilisés.

[*Note.* Cette opération ne peut-elle pas entraîner une perte très notable de chlorures alcalins qui se volatilisent également à une température voisine du rouge ?]

Le résidu est un mélange de chlorure potassique et de chlorure sodique. On le redissout dans un peu d'eau, qui détermine la séparation d'une petite quantité de magnésie qu'on dose à part, et on précipite la liqueur par le chlorure de platine pour avoir la potasse.

Digitized by Google

c. *Détermination des acides phosphorique et sulfurique.*

On précipite d'abord l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum ; la liqueur filtrée ayant été un peu concentrée, on y ajoute de l'acétate d'ammoniaque, on neutralise presque exactement avec l'ammoniaque, et on y verse du chlorure ferrique jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rouge. La liqueur doit contenir assez d'ammoniaque pour fixer tout l'acide du chlorure ferrique.

On la fait ensuite bouillir jusqu'à ce qu'elle soit devenue incolore. Le précipité, qui contient tout l'acide phosphorique combiné à l'oxide ferrique et une certaine quantité d'acétate ferrique basique, est lavé, calciné, repris par quelques gouttes d'acide nitrique et calciné de nouveau.

Après l'avoir pesé, on le redissout dans l'acide hydrochlorique, et on en précipite, au moyen du sulfure ammonique, le fer, qu'on dose ensuite à la manière ordinaire. La différence de poids dans les deux pesées indique la quantité d'acide phosphorique.

d. *Détermination du chlore.*

On pèse une nouvelle quantité de cendres, qu'on dissout dans une eau acidulée par l'acide nitrique ; on filtre et on précipite par le nitrate d'argent.

e. *Dosage de l'acide carbonique.*

Il se fait le plus facilement en déterminant la perte de poids qui a lieu en traitant une certaine quantité de cendres par un poids donné d'acide.

B. *Analyse des cendres riches en silice.*

Ces cendres sont généralement incomplétement attaquables par les acides ; la détermination des alcalis doit donc être faite avec une quantité séparée de cendres : celle du chlore et de l'acide carbonique se fait comme précédemment ; il est probable qu'on éprouve toujours une petite perte de chlore, les chlorures de potassium et de sodium étant partiellement décomposés, au rouge, par l'action simultanée du charbon et de la silice.

Digitized by Google

a. *Détermination de la silice, etc.*

On évapore à siccité, dans une capsule d'argent ou de platine, environ 4 gr. de cendres avec une solution pure de potasse et de soude caustique.

Les silicates se trouvent attaqués de cette manière, mais non le sable; la masse ne doit point être chauffée au point d'entrer en fusion pour éviter l'oxidation du charbon par l'eau d'hydratation de l'alcali.

On traite le résidu par l'acide hydrochlorique concentré qu'on étend ensuite d'eau; on évapore, etc., etc., comme précédemment.

La solution hydrochlorique filtrée est divisée en deux parties, dont l'une sert à déterminer les acides sulfurique et phosphorique, et l'autre l'oxide de fer, la chaux, la magnésie.

b. *Détermination des alcalis.*

On calcine environ 3 gr. de cendres dans un creuset d'argent ou de platine avec quatre fois son poids d'hydrate barytique; on en sépare la silice, et on précipite la liqueur acide successivement par la baryte et le carbonate ammonique; la liqueur restante contient les alcalis à l'état de chlorures.

Analyse des cendres de tabacs de Hongrie, par Will et Fréséniuss.

Ces tabacs, provenant de la Hongrie, avaient été cultivés sur des terres n'ayant jamais été fumées, et n'ayant depuis longtemps servi à la culture d'aucune autre plante.

Les sortes I, II, III proviennent de la contrée de Debreczyn, IV du Banat, V-X du district de Tunfkirchen.

Toutes ces sortes furent analysées en feuilles entières, saines et plus ou moins développées, excepté VII-X.

V sont des feuilles de 1840.

VI des feuilles de 1841.

VII poudre de feuilles séchées à la température ordinaire.

VIII poudre de feuilles de 1841.

IX poudre de tiges.

Digitized by Google

X poudre de feuilles de 1839.

100 parties de substance végétale ont fourni par l'incinération :

	Les feuilles.	Les tiges.
I.	18,9 p. c.	22,9 p. c.
II.	22,2	24,3
III.	24,5	21,53
IV.	19,8	22,5
V.	23,0	19,8
VI.	21,08	
VII.	23,28	
VIII.	23,26	
IX.	22,83	
X.	27,36	

Digitized by Google

A. *Résultat immédiat de l'analyse sur* 100 *parties de cendres.*

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Potasse,	23,33	22,90	22,63	14,48	5,77	13,62	6,28	6,01	7,35	6,55
Soude,	1,81					0,19				
Chaux,	22,19	18,51	25,29	22,16	30,08	30,99	31,98	31,74	27,09	27,44
Magnésie,	5,79	5,79	5,93	12,51	9,80	7,71	9,46	10,01	10,31	7,46
Chlorure sodique,	0,73	4,44	7,59	9,07	2,27	2,46	2,99	2,06	4,38	1,51
Chlorure potassique,			3,98	3,12	6,00		2,88	2,10	2,05	1,74
Phosphate ferrique,	7,04	4,50	5,19	5,41	4,27	3,02	3,37	4,32	5,19	3,69
Phosphate calcique,						4,16				
Sulfate calcique,	5,16	4,50	5,22	8,04	5,60	3,92	4,34	3,94	6,46	3,00
Silice,	14,16	13,73	5,35	4,75	6,54	3,58	3,59	4,03	5,72	7,04
Acide carbonique,	10,45	9,11	14,78	15,90	15,09	21,95	22,69	17,08	17,39	17,49
Charbon et sable,	10,31	13,50	4,73	6,46	13,72	8,04	11,62	19,36	13,80	23,75
	100,97	97,28	100,69	101,90	99,14	99,64	99,20	100,65	99,74	99,70

B. *Composition des cendres, après déduction de l'acide carbonique, du charbon et du sable.*

Potasse,	29,08	30,67	27,88	18,20	8,20	19,55	9,68	9,36	10,37	11,21
Soude,	2,26					0,27				
Chaux,	27,67	24,79	31,16	27,86	42,77	44,49	49,28	49,44	39,53	47,03
Magnésie,	7,22	8,57	7,31	15,73	13,93	11,07	14,53	15,58	15,04	12,77
Chlorure sodique,	0,91	5,95	9,34	11,41	3,22	3,54	4,61	3,20	6,39	2,58
Chlorure potassique,			4,90	3,92	8,63		4,44	3,27	2,99	2,97
Phosphate ferrique,	8,78	6,03	6,39	6,80	6,07	4,34	5,19	6,72	7,56	6,30
Phosphate calcique,						5,97				
Sulfate de chaux,	6,43	5,60	6,43	10,11	7,96	5,63	6,68	6,14	9,42	5,11
Silice,	17,65	18,39	6,59	5,97	9,32	5,14	5,54	6,28	8,34	12,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

C. *Composition des cendres après déduction de chlorure sodique et potassique, des phosphates ferriques et calciques, du sulfate calcique, de la silice, du charbon et du sable et de l'acide carbonique.*

	Potasse.	Soude.	Chaux.	Magnésie.	Oxig. des bases.
I.	43,91	3,40	41,79	10,90	24,27
II.	47,91		38,72	13,37	24,17
III.	42,03		46,97	11,00	24,57
IV.	29,45		45,09	25,46	28,51
V.	12,63		65,90	21,47	28,97
VI.	25,94	0,36	59,01	14,69	26,74
VII.	13,15		67,03	19,82	27,73
VIII.	12,58		66,46	20,96	28,91
IX.	15,95		60,90	23,15	28,77
X.	15,78		66,24	17,98	28,19

Il résulte de ces analyses que les cendres des plantes cultivées dans le même terrain possèdent sensiblement la même composition; elles confirment également ce principe établi par M. Liebig, que dans la même plante, suivant les circonstances, une base pouvait remplacer son équivalent d'une base différente, mais analogue. On voit, en effet, que la quantité d'oxigène est à peu près la même (tableau C.).

Les cendres du numéro IV, avec la même quantité de chaux, ne contiennent à peu près que les deux tiers de la potasse des numéros I, II, III; mais, par contre, la quantité de magnésie a été doublée. Pour les feuilles du district de Funkrichen, la différence pour la potasse est encore plus grande; elle n'est que le tiers des numéros I, II, III; mais, par contre, la chaux s'élève, ainsi que la magnésie, à un nombre bien plus élevé, et rétablit ainsi l'égalité de capacité de saturation.

Digitized by Google

ANALYSES DE CENDRES VÉGÉTALES.

1. *Cendres de graines contenant des phosphates tribasiques* (quelquefois mélangés de phosphates bibasiques).

	POIS			
	De Giessen.	De Hollande.	De Hesse-Élector.	D'Alsace.
	1.	2.	3.	4.
Potasse,	59,43	34,19	35,20	36,31
Soude,	3,98	12,86	10,32	2,56
Chaux,	5,91	2,46	2,70	10,39
Magnésie,	6,43	6,60	6,91	12,24
Oxide ferriq.,	1,05	0,96	1,94	
Acide phosphorique,	34,50	34,57	34,01	31,00
Acide sulfurique,	4,91	3,56	5,28	4,84
Chlore,		0,31		1,13
Chlorure sodique,	3,71		2,56	
Silice,		0,25	0,29	1,54
Ox. des bases,	11,18	12,23	11,44	13,51

Ces analyses sont, numéro 1, de Will et Frésénius.
Numéro 2, de Bichon.
Numéro 3, de Thon.
Numéro 4, de Boussingault.

	Fèves (vicia faba) de marais.			Haricots (phaseolus vulg.).	
	1.	2.	3.	4.	5.
Potasse,	20,82	47,14	32,71	20,71	51,36
Soude,	19,06		12,75	21,07	
Chaux,	7,26	5,33	4,72	5,38	6,67
Magnésie,	8,87	8,98	6,13	7,35	12,03
Oxide ferrique,	1,03		0,66	0,34	
Acide phosphoriq.,	37,94	35,67	39,11	35,33	28,53
Acide sulfuriqne,	1,34	1,66		2,28	1,36
Chlore,	1,48	0,71		3,22	0,10
Silice,	2,46	0,51	0,47	1,48	1,05
Oxigène des bases,	13,56	12,42	12,69	13,04	14,73

Digitized by Google

Numéro 1, sont des fèvres de Hollande analysées par Bichon.
Numéro 2, fèves d'Alsace analysées par Boussingault.
Numéro 3, fèves de Giessen analysées par Buchner.
Numéro 4, haricots de la Hesse-Électorale analysés par Thon.
Numéro 5, haricots d'Alsace analysés par Boussingault.

	Pinus picea.	Pinus sylvestris.	Brassica napus.
Potasse,	21,75	22,37	21,34
Soude,	6,76	1,26	5,26
Chaux,	1,54	1,86	14,63
Magnésie,	16,79	15,09	11,96
Oxide ferrique,	1,31	3,01	2,84
Acide phosphoriq.,	39,65	45,95	41,68
Chlorure sodique,	0,57		
Silice,	11,71	10,44	1,32
Acide sulfurique,			0,77
Oxigène des bases,	14,60	12,94	14,17

Les analyses des pins sont de Poluk, et celles de la navette de Muller.

On remarque généralement que les semences ou graines des légumineuses, des crucifères, des conifères, donnent, par l'incinération, des cendres dont les solutions précipitent le nitrate d'argent en jaune, et contiennent par conséquent des phosphates tribasiques.

Les cendres des graines des céréales, du chanvre, du lin, précipitent au contraire le nitrate d'argent en blanc, et contiennent des phosphates bibasiques. D'autres cendres, telles que celles des glands de chêne, des châtaignes, des hêtres, contiennent, outre les phosphates, encore des sels à acides organiques qui se sont transformés en carbonates, et qui font effervescence avec les acides.

II. *Analyses de graines contenant des phosphates tribasiques.*

	Froment.					Seigle.		Sarras.
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
	Rouge.	Blanc.						
Potasse,	21,87	33,84	6,43	24,17	30,12	32,76	11,43	8,74
Soude,	15,75		27,79	10,34		4,45	18,89	20,10
Chaux,	1,93	3,06	3,91	3,01	3,00	2,92	7,05	6,66
Magnésie,	9,60	13,54	12,98	13,57	16,26	10,13	10,57	10,38
Oxide ferrique,	1,36	0,31	0,50	0,52		0,82	1,90	1,05
Ac. phosphoriq.,	49,32	49,21	46,14	45,53	48,30	47,29	51,81	50,07
Ac. sulfurique,	0,17		0,27		1,01	1,46	0,51	2,16
Silice,			0,42	1,91	1,31	0,01	0,69	0,69
Oxig. des bases,	12,35	11,92	14,20	12,98	11,84	11,97	12,30	11,96

Digitized by Google

1. Froment rouge de Giessen analysé par Will et Frésénius.
2. Froment blanc de Giessen analysé par Will et Frésénius.
3. Froment de Hollande analysé par Bichon.
4. Froment de Solz en Hesse-Électorale analysé par Thon.
5. Froment d'Alsace analysé par Boussingault.
6. Seigle de Giessen analysé par Will et Frésénius.
7. Seigle de Clèves analysé par Bichon.
8. Sarrasin de Clèves analysé par Bichon.

	Maïs.	Orge.	Avoine.	Millet.	Chanvre. Graines.	Lin. Graines.
Potasse,	30,8	3,91	12,9	9,58	21,67	25,85
Soude,		16,79		1,31	0,66	0,71
Chaux,	1,3	3,36	3,7	0,61	26,63	25,27
Magnésie,	17,0	10,04	7,7	7,66	1,00	0,22
Oxide ferrique,		1,93	1,3	0,63	0,77	3,67
Ac. phosphorique,	50,1	40,63	14,9	18,19	34,72	40,11
Acide sulfurique,		0,26	1,0			
Sulfate de chaux,				0,60	0,18	1,70
Chlore,			0,5			
Chlorure sodique,				1,43	0,09	1,55
Silice,	0,8	21,99	53,3	59,63	14,04	0,92
	?	11,70	14,95		13,88	12,76

III. *Analyses de la paille de seigle, numéro* 1 ; *du bois de pommier* (pyrus malus), *numéro* 2 ; *des feuilles et branches de viscum album, numéro* 3 ; *et du lichen* (parmelia) *croissant sur le pommier, numéro* 4.

	1.	2.	3.	4.
Potasse,	17,03	13,67	35,32	10,07
Soude,		0,32		
Chaux,	8,98	45,19	19,40	10,33
Magnésie,	2,39	5,30	9,59	5,33
Oxide ferrique,	4,35			
Phosphate ferrique,		1,71	1,83	14,56
Acide phosphorique,	3,80	2,95	16,56	
Chlorure sodique,	0,56	0,32	1,02	Charbon et sable 49,73
Chlorure potassique,	0,25			
Acide sulfurique,	0,81	0,76	1,41	
Silice,	63,89	0,93	1,62	
Acide carbonique,		21,18	13,09	4,64

Digitized by Google

L'analyse du maïs est celle de Letellier.

L'analyse de l'orge est celle de Bichon.

L'analyse de l'avoine est celle de Boussingault.

L'analyse du millet est celle de Poleck.

Les analyses de la graine de chanvre et de la graine de lin sont celle de Leuchweiss.

Les quatre dernières analyses de IIIe sont de MM. Will et Frésénius.

Il est remarquable que la cendre du parasite de pommier contienne le double de potasse, et cinq fois plus d'acide phosphorique que la quantité trouvée dans les cendres du pommier lui-même.

Digitized by Google

VII. *Analyses de cendres végétales*, par Levy.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Silice,	1,15	0,00	0,44	1,07	2,01	54,25	2,95	5,72	9,99
Acide carbonique,	19,26	7,12		15,83			15,27	31,00	25,71
Acide sulfurique,	1,44	2,20	2,47		4,10	2,15		2,07	5,72
Acide phosphorique,	3,79	14,41	31,34	29,07	38,05	1,94	11,24	3,07	10,03
Chlore,	1,33	0,41	0,33	3,70	1,21	1,50	1,01	0,49	3,21
Oxide ferrique,	3,02	1,16	0,11	1,61	0,75	1,41	0,55	2,23	4,22
Chaux,	21,69	31,12	5,90	5,07	4,79	7,29	3,58	31,50	13,16
Magnésie,	6,56	5,70	9,03	1,98	8,49	4,58	9,01	9,19	3,24
Potasse,	12,55	19,28	38,89	27,84	30,57	12,18	42,11	7,17	20,48
Soude,	20,65	2,09	11,78	10,80	10,81	14,69	12,20	6,81	2,89
Charbon et perte,	8,56	4,51		3,03			2,08	0,75	1,35

1. Vigne, près de Worms, 100 de végétal avaient donné 2,835 p. c. cendres.
2. — — — 2,689 —
3. Haricots de Worms, — 3,292 —
4. Lentilles — — 2,060 —
5. Vesces de Giessen, 2,402 p. c. cendres.
6. Paille d'avoine de la Hesse-Électorale.
7. Café, 3,190 —
8. Bois de sapin.
9. Asperges.

Digitized by Google

Analyse de cendres de vignes et de feuilles de maïs,
par Strushauer.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Liebig et Woehler, 1845, numéro 6.)

	I.	II.	III.	IV.	V.
Potasse,	21,68	17,60	19,32	11,46	4,00
Soude,	5,10	5,16	6,43	34,31	10,86
Chaux,	20,43	26,54	24,49	4,24	9,68
Magnésie,	2,96	5,03	6,70	1,46	9,56
Oxide ferrique,	9,10	0,17	0,14	0,71	0,61
Acide sulfurique,	1,70	1,67	1,78	0,47	0,68
Acide phosphorique,	10,39	13,80	12,34	21,32	18,76
Silice,	0,92	0,44	1,81	14,98	29,36
Chlore,	0,32	0,25	0,18	3,01	0,28
Acide carbonique,	15,71	20,24	17,67	8,41	3,83
Charbon et sable,	21,08	9,39	0,40	11,27	11,84

En faisant abstraction de l'acide carbonique, du charbon et du sable, en supposant l'acide sulfurique uni à la chaux à l'état de sulfate de chaux, et le chlore combiné au sodium, on trouve pour la composition des cendres sur 100 parties :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Potasse,	34,13	24,93	26,41	14,46	4,78
Soude,	7,59	7,00	3,57	39,92	12,09
Chaux,	30,28	35,94	31,78	4,93	11,00
Magnésie,	4,66	7,12	9,16	1,84	11,44
Oxide ferrique,	0,16	0,24	0,19	0,90	0,73
Sulfate de chaux,	4,55	4,02	4,13	1,01	1,37
Acide phosphorique,	16,35	19,55	16,87	11,76	22,39
Silice,	1,45	0,62	2,48	18,89	35,05
Chlorure sodique,	0,83	0,58	0,41	6,29	0,55
Oxigène des bases,	17,99	18,81	19,05	14,64	11,51

Numéros I, II, III sont les cendres de vignes croissant près de Gratz, en Styrie, dans des terrains différents. Numéro I, sur un terrain quartzeux appartenant à la formation tertiaire moyenne. Numéro II, sur un terrain calcaire appartenant à la formation devonienne. Numéro III, dans le Glimmerschiefer (micaschiste).

Digitized by Google

Ce dernier terrain produit le meilleur vin, mais est aussi le mieux exposé. Les cendres contiennent surtout des phosphates bibasiques et un peu de phosphate tribasique.

Numéros IV et V se rapportent aux cendres de maïs, croissant, le premier, dans le terrain siliceux de la vigne, numéro I; le second dans le terrain calcaire.

Ce dernier est moins vigoureux que le premier.

100 parties de maïs, numéro IV, avaient fourni 6,5 de cendres,
et 100 — IV, — 2,3 —

Les cendres contenaient un mélange de phosphates tribasiques et bibasiques.

Analyses de bois et d'écorces d'orme, de cerisier, de chêne, de sapan.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Potasse,	15,19	14,35	1,55	20,78	7,46	5,65	3,21
Soude,	8,30	10,24	7,03	8,40	14,53	3,79	2,11
Chaux,	31,96	32,53	50,64	28,69	41,95	50,58	49,47
Magnésie,	4,95	5,47	2,22	9,19	5,10	3,01	1,90
Oxide ferrique,				0,07	0,20	0,38	0,87
Phosphate ferrique,	1,15	1,15	0,83				
Acide phosphorique,	1,49	2,31	0,85	7,73	3,26	2,32	2,23
Acide sulfurique,	0,93	0,80	0,43	3,29	0,80	0,78	2,01
Silice,	2,08	2,05	6,11	2,06	19,98	0,52	0,59
Acide carbonique,	29,12	29,02	30,45	13,51	4,88	33,47	36,55
Chlore,					0,62	0,01	1,55
Sable et charbon,	3,76	3,30	1,46	4,05	0,99	0,20	1,36

I et II. Bois d'ulmas campestris, près de Giessen; analyse de Wrightson.

III. Écorce du même; analyse de Wrightson.

IV. Bois de cerasus avium, près de Giessen; analyse d'Engelmann.

V. Écorce du même; analyse d'Engelmann.

VI. Bois de quercus robur de Neufchâtel; analyse de Deninger.

VII. Bois de sapan de Neufchâtel; analyse de Koochlin.

Digitized by Google

Analyses de garances (rubia tinctoria) [racines].

	I.		II.		III.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
Potasse,	20,39	29,35	18,07	26,64	2,73	3,42
Soude,	11,04	15,89	7,91	11,67	20,57	25,76
Chaux,	24,00	34,54	19,84	29,25	13,01	16,29
Magnésie,	2,60	3,72	2,50	3.68	2,53	3,17
Oxide ferrique,	0,82	1,18	2,28	3,36	2,13	2,67
Acide phosphorique,	3,65	5,26	3,13	4,62	13,44	16,84
Acide sulfurique,	2,56	3,68	1,45	2,14	2,28	2,86
Chlore,	3,27	4,71	8,98	13,25		
Silice,	1,14	1,64	3,63	5,36	13,10	16,41
Acide carbonique,	25,83		21,35		11,60	
Charbon et sable,	4,13		11,48		5,93	
Chlorure sodique,					10,04	12,58

La colonne *a* indique le résultat direct de 100 parties de cendres; la colonne *b* contient le résultat calculé en déduisant le charbon, le sable et l'acide carbonique.

Numéros I et II, analysés par M. Koechlin, proviennent de garances d'Alsace cultivées, numéro I, dans un terrain très calcaire, et, numéro II, dans un terrain moins riche en carbonate de chaux.

Numéro III, analysé par May, provient de la garance de Séelande; on y remarque une quantité de chaux plus faible, mais par contre beaucoup plus de soude et de silice.

Cette dernière, riche en matière colorante jaune et pauvre en matière colorante rouge, est inférieure à la garance d'Alsace, qui, elle-même, est inférieure à la garance d'Avigon, qui contient jusqu'à 40 p. c. de chaux, et est très riche en matière colorante rouge.

Digitized by Google

Analyses de semences ou graines.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Potasse,	13,75	10,02	19,66	22,82	9,53	20,22	27,09	33,89	45,38
Soude,	6,75	9,61	4,89	9,50	11,24	14,24	3,01	3,56	16,79
Chaux,	2,21	21,28	17,34	24,50	7,74	4,11	7,69	12,87	1,68
Magnésie,	8,60	11,25	14,38	11,64	15,42	17,56	13,01	8,67	5,34
Oxide ferrique,	1,07	1,46	1,12	2,67	1,08	3,94	1,19	0,24	2,34
Oxide manganoso-manganiq.,					3,11				
Acide phosphorique,	39,80	37,41	37,39	20,81	54,99	34,72	42,02	34,81	15,44
Acide sulfurique,	0,17	5,41	7,17	2,20			2,67	3,30	0,02
Chlore,		0,20							2,36
Chlorure sodique,			2,27	0,87			2,57	2,31	
Silice,	27,65	3,36	2,78	1,88		5,21	0,75	0,35	10,65

I. Orge (hordeum distichon) de Neufchâtel, par Koechlin.
II. Moutarde blanche, par James.
III. Moutarde noire, Id.
IV. Hêtre (fagus sylvatica), par Souchay.
V. Madia sativa. Id.
VI. Pomme épineuse (datura stramonium), par Souchay.
VII. Coings (pyrus cydonia), Id.
VIII. Citrons (citrus medica), Id.
IX. Seigle ergoté (secale cornutum), par Engelmann.

Digitized by Google

Analyses de plantes marines, par Goedechens.

Les espèces de fucus incinérées, *Fucus digitatus*, *F. vesiculosus*, *F. nodosus* et *F. serratus*, avaient été recueillies sur les côtes de l'Écosse, à l'embouchure du Clyde. On les nettoya mécaniquement, par des lotions rapides avec de l'eau, et on les incinéra dans une capsule en platine.

Les cendres de ces espèces de plantes fondent généralement avec une grande facilité, ce qui rend l'incinération complète très difficile.

La grande quantité de sulfates qu'elles contiennent donne naissance à des sulfures, qui ne se réduisent plus en sulfates par le grillage, tant qu'il y a encore du charbon non brûlé.

On ne peut employer l'acide nitrique à cause de la présence des carbonates. Mais, en mélangeant les cendres contenant encore du charbon et des sulfures avec de l'oxide mercurique, on les obtient facilement parfaitement blanches et pures.

L'iode de ces cendres fut déterminé, soit à l'état d'iodure de palladium, soit en traitant le mélange de chlorure et d'iodure d'argent par le chlore. Les cendres de fucus digitatus et nodosus contenaient également des quantités appréciables de brome.

	F. Digitatus.	F. Vesiculosus.	F. Nodosus.	F. Serratus.	2e F. Vesiculosus.
Potasse,	20,66	13,01	9,13	3,98	13,90
Soude,	7,65	9,54	14,33	18,67	
Chaux,	10,94	8,36	11,60	14,41	15,41
Magnésie,	6,86	6,12	9,91	10,29	14,83
Oxide ferrique,	0,57	0,28	0,26	0,30	4,13
Chlorure sodique,	26,18	21,45	18,28	16,56	9,13
Iodure sodique,	3,34	0,32	0,34	1,18	
Acide sulfurique,	12,23	24,06	24,20	18,59	28,58
Acide phosphoriq.,	2,36	1,16	1,38	3,89	•
Silice,	1,44	1,15	1,69	0,38	7,16
Acide carbonique,	8,18	1,20	3,74	7,97	0,23
Charbon,	0,53	13,89	6,65	3,15	6,47
Quant. de cend. p. c. du végétal,	20,40	16,39	16,19	15,63	13,22

Digitized by Google

Ce dernier fucus 2° provenait des côtes d'Angleterre dans le voisinage de Liverpool.

Analyse des cendres de conium maculatum et de digitalis purpurea, par Wrightson.

Le suc des plantes narcotiques se distingue en général par la présence d'une quantité considérable de chlorures et par la proportion d'azotes.

100 parties de conium maculatum contiennent 6,86 p. c. d'azote, et fournissent 12,80 p. c. de cendres.

100 parties de digitale pourprée fournissent 10,89 p. c. de cendres.

100 parties d'atropa belladona contiennent 6,28 p. c. d'azote, et dans 100 de ses cendres on retrouve 8,64 p. c. de chlore.

	Conium maculatum.		Digitalis purpurea.	
	a.	b.	a.	b.
Acide carbonique,	13,68		13,15	
Charbon et sable,	4,87		10,94	
Silice,	2,11	2,62	9,58	12,78
Chlore,	8,10		4,09	
Oxide ferrique,	1,25		1,46	
Chaux,	20,02	14,96	11,82	12,67
Magnésie,	6,78	8,39	4,90	6,53
Potasse,	17,52	21,69	32,64	12,67
Soude,	14,95	9,64	6,39	3,70
Acide phosphorique,	9,11		2,39	
Acide sulfurique,	2,78		2,84	
Phosphate ferrique,		3,49		4,63
Phosphate calcique,		16,77		0,44
Sulfate calcique,		5,88		6,69
Chlorure sodique,		16,61		9,03

a: Résultat direct de l'analyse de 100 parties de cendres.

b. Composition des cendres après déduction de l'acide carbonique, du charbon, etc.

Digitized by Google

Observations sur l'analyse des cendres végétales, par Erdmann.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woeh., 1845, numéro 6.)

M. Erdmann a constaté que la manière d'obtenir les cendres des végétaux exerçait la plus grande influence sur leur composition.

En calcinant les plantes dans un fourneau à coupelle ayant à la partie postérieure un tuyau communiquant avec la cheminée, pour faciliter le renouvellement de l'air, il obtint, surtout avec les semences difficiles à incinérer, des phosphates moins basiques que ceux obtenus par calcination dans un creuset.

La raison en est très facile à concevoir : du phosphate acide de potasse calciné avec du charbon perd bientôt sa réaction acide, et se transforme en phosphate bibasique, précipitant le nitrate d'argent en blanc ; calciné encore davantage en présence du charbon, il finit par précipiter le sel d'argent en jaune, et s'est par conséquent transformé en sel tribasique. La cendre du seigle, qui généralement précipite les sels d'argent en blanc, les précipite en jaune lorsqu'on la prépare dans un vase presque couvert, qui empêche pendant très longtemps la combustion complète du charbon.

Ce qui a lieu pour l'acide phosphorique s'applique également à l'acide sulfurique, dont on doit éprouver une grande perte, puisqu'on en trouve si peu dans les cendres, tandis que les céréales contiennent une quantité considérable de soufre.

M. Erdmann obtint en analysant la cendre du froment un phosphate alcalin monobasique.

Sa méthode d'analyse est la suivante :

On dissout la cendre dans l'acide hydrochlorique, on évapore à sec, etc., etc. La masse redissoute, après séparation du sable et du charbon, et de la silice, est précipitée par l'ammoniaque ; la liqueur filtrée est évaporée à siccité, et le résidu fortement calciné. Le poids des phosphates alcalins et terreux doit représenter le poids total déjà trouvé.

On dissout les alcalis dans l'eau, qui laisse ordinairement sans le dissoudre un peu de phosphate magnésique. On précipite la solution par l'acétate de plomb, on digère la liqueur restante avec du carbonate ammonique pour enlever l'excès de plomb, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, etc.

Les sels terreux sont fondus avec du carbonate de soude et de la silice ; on épuise par l'eau, puis on dissout le résidu dans l'acide hydrochlorique, et on dose séparément les oxides terreux.

Digitized by Google

En appliquant cette méthode à l'analyse de la cendre de froment, on obtient, en dissolvant les phosphates alcalins, un résidu contenant fort peu de magnésie. Il était insoluble dans l'acide acétique, après la séparation du phosphate magnésique, évaporation et calcination du résidu. On obtint par l'eau une nouvelle masse insoluble; elle n'était autre chose qu'un phosphate monobasique de potasse dans une modification fort peu soluble dans l'eau.

Une circonstance assez remarquable, c'est la petite quantité de soude qu'on trouva dans les cendres de froment, d'orge, de seigle; il serait très possible qu'une partie du sel marin des plantes fût volatilisée pendant l'incinération.

L'analyse du froment et de l'orge a fourni les résultats suivants :

Froment.

	Composit.	Oxigène.	
Silice et sable,	3,37		
Oxide ferrique,	1,33	0,40	3,31
Chaux,	1,92	0,49	
Magnésie,	6,27	2,42	
Potasse,	25,90	4,43	4,54
Soude,	0,44	0,11	
Acide phosphorique,	60,39	33,83	
Oxig. des bases dans 100 parties de cendres non siliceuses,		8,13	

Orge.

	Composit.	Oxigène.	
Silice et sable,	29,10		
Oxide ferrique,	2,10	0,644	3,784
Chaux,	1,67	0,467	
Magnésie,	6,91	2,673	
Potasse,	20,91	3,54	3,54
Soude,			
Acide phosphorique,	38,48	21,544	
Oxig. des bases dans 100 parties de cendres non siliceuses,		10,7	

Digitized by Google

Sur l'acide contenu dans l'absinthe (artemisia absinthium), par Luck.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woehler, 1845, numéro 4.)

M. Braconnot avait annoncé l'existence dans l'absinthe d'un acide particulier (acide absinthique) incristallisable, déliquescent, ne précipitant pas les nitrates de plomb, d'argent et de mercure, mais formant avec l'acétate de plomb l'eau de chaux et de baryte des précipités blancs, et donnant naissance avec l'ammoniaque à un sel cristallisant en prismes à faces multiples et insoluble dans l'alcool.

Pour déterminer la nature de cet acide, M. Luck précipita l'infusion d'absinthe (faite à chaud), qui contient une quantité notable de nitrates, par l'acétate de plomb. Le précipité exprimé fut décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur acide évaporée en consistance sirupeuse. L'alcool y occasionna le dépôt d'une petite quantité de sel acide de chaux et de magnésie. La liqueur, neutralisée par la soude, déposa une masse de cristaux qui, recristallisés, ne consistaient qu'en phosphate de soude ordinaire.

L'eau-mère fut mélangée avec de l'acétate de magnésie et de l'ammoniaque pour précipiter tout l'acide phosphorique (à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien). La liqueur filtrée donna par l'acétate de plomb un nouveau précipité qui, exprimé et décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit une liqueur très acide, mais colorée, et qu'on ne put décolorer ni par le charbon animal ni par le sulfure de plomb.

On la satura par de l'oxide de cuivre, et, par l'évaporation de la solution verte, on vit se former des flocons noirs.

Le résidu, redissous dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, donna un liquide peu coloré et acide, sirupeux, et ne cristallisant pas, même dans le vide.

L'éther en opéra la dissolution (en laissant une petite quantité d'un sel acide de chaux). Après l'évaporation de l'éther, l'acide resta avec ses premières propriétés.

Desséché dans le vide et chauffé dans un tube, il donna naissance à un sublimé cristallin et un petit résidu de charbon.

Ses propriétés et l'analyse démontrèrent que c'était de l'acide malique.

En effet, en précipitant le sel de potasse par le nitrate d'argent, on obtint un précipité blanc, très peu soluble dans l'eau bouillante,

Digitized by Google

soluble dans l'acide nitrique, et noircissant promptement à la lumière.

L'analyse donna la formule :

$$C^4H^4O^4,AgO.$$

Le sel de plomb, possédant les propriétés caractéristiques du malate de plomb, était formé à l'état cristallisé de :

Acide malique,	29,668
Oxide plombique,	56,675
Eau,	13,657

qui correspond à la formule :

$$C^4H^4O^4, PbO+3\,aq.$$

Le sel desséché à 100° était :

$$C^4H^4O^4, PbO.$$

L'acide, saturé par l'oxide cuivrique, fournit un sel amorphe, vert, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, qui, desséché à 100°, retenait 1 at. d'eau :

$$C^4H^4O^4, CuO+aq.$$

M. Luck ne put retrouver l'acide succinique dont M. Zwenger (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XLVIII, p. 122) avait annoncé l'existence; mais il obtint, en suivant le procédé employé par ce chimiste, une petite quantité d'un acide cristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool, presque insoluble dans l'éther, précipitant faiblement à chaud (non à froid) l'eau de chaux, dont les sels alcalins précipitent à chaud les chlorures de baryum et de calcium, et à froid l'acétate de plomb.

L'acide sec, chauffé dans un tube, donnait un sublimé cristallin; sa solution ne précipitait point le chlorure ferrique.

Sur quelques matières contenues dans la racine d'aspidium felix mas, par Luck.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woehl., 1845, numéro 4.)

L'extrait éthéré de cette racine dépose à la longue une matière grenue qu'on sépare de l'huile grasse adhérente par la presse, et par un lavage rapide avec de l'éther alcoolisé.

Digitized by Google

En faisant dissoudre ensuite ce dépôt dans l'éther bouillant, on finit par obtenir de petits cristaux en lamelles rhombiques.

Elles sont insolubles dans l'eau et l'alcool, moyennement solubles dans l'éther, possèdent une odeur faiblement balsamique fondant à 160°, et se concrètent en une masse jaunâtre et transparente. Une température supérieure les décompose avec dégagement de vapeurs blanches, qui se condensent en un liquide huileux ayant l'odeur de graisse rancie.

L'ammoniaque aqueuse n'en dissout qu'une petite quantité; l'ammoniaque alcoolique en opère sur-le-champ la solution; les acides en séparent l'acide sous forme de précipité blanchâtre.

Une solution concentrée de carbonate de soude la dissout en chauffant légèrement. L'addition d'alcool absolu précipite tout l'excès de carbonate de soude, et la combinaison sodique reste seule en dissolution.

Au moyen de cette solution et de l'acétate de plomb, on obtient la combinaison plombique.

L'analyse fournit les résultats suivants :

	1.	2.	3.	Sel de plomb.
Carbone,	65,09	64,85	64,78	53,12
Hydrogène,	6,78	6,52		5,76
Oxigène,	28,13	28,63		24,32
Oxide plombique,				16,80

Ces résultats se rapprochent de la formule :

$$C^{60}H^{72}O^{20} \ (?)$$

Ce sel de plomb conduit promptement à la formule peu vraisemblable :

$$C^{59}H^{76}O^{20}, PbO \ (?)$$

La solution alcaline de ce corps acide, exposée à l'air, absorbe de l'oxigène, fonce en couleur, et les acides en précipitent un composé jaune-brun, soluble dans l'alcool non cristallin, dont la composition est :

	1.	2.	Combinais. plombiq.
Carbone,	63,62	63,50	29,29
Hydrogène,	6,58	6,69	2,85
Oxigène,	29,80	29,81	15,42
Oxide de plomb,			52,44

Digitized by Google

La formule de la substance libre se rapproche de :

$$C^{20}H^{22}O^{7} \ (?)$$

qui, en se combinant aux bases, absorberait 1 at. d'eau et donnerait naissance à :

$$C^{10}H^{12}O^{4},PbO \ (?)$$

Après avoir séparé par l'éther le premier corps cristallisé du dépôt, l'alcool extrait du résidu un corps brun, très peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis. On l'obtient également en extrayant la racine de felix mas par l'alcool, évaporant et traitant le résidu par l'eau bouillante, qui, à froid, dépose un corps brun non cristallisé.

La solution alcoolique se décolore partiellement, en contact avec du zinc et de l'acide sulfurique; l'eau en précipite une poudre brune claire.

Le corps brun précipite le sulfate ferrique en gris verdâtre, et l'acétate de plomb en jaune brun.

	Composition.	
Carbone,	59,43	59,30
Hydrogène,	5,302	5,125
Azote,	1,326	1,326
Oxigène,	34,042	34,249

La combinaison plombique contient 29,59 d'oxide de plomb.

Ce corps se distingue en ce que sa solution alcoolique, traitée par le gaz chlorhydrique, donne naissance à un corps d'un beau rouge précipitable en partie par l'eau, et se comportant comme une matière colorante, en formant des laques avec les oxides de plomb, d'alumine.

La combinaison plombique, séchée au-dessus de l'acide sulfurique, contient 19,158 d'oxide de plomb (poids atom. 5884). Par la dessiccation à 100°, elle s'altère et contient alors 20,24 p. c. d'oxide (poids atom. 5494).

Le résidu final du dépôt est un corps gris qui brûle sur la lame de platine en répandant une odeur de corne brûlée; il est insoluble dans tous les véhicules, excepté les alcalis.

Digéré avec de la potasse et de l'oxide ferreux, il donne une solution presque incolore. Avec le gaz chlorhydrique et l'alcool, il donne également un corps rouge.

Digitized by Google

Sa combinaison plombique à 100° contient 32,79 p. c. d'oxide de plomb (poids atom. 2860). Sa composition est :

Carbone,	41,11
Hydrogène,	3,56
Azote,	3,44
Oxigène,	19,12
Oxide de plomb,	32,77

qui correspond à la formule :

$$C^{24}H^{24}N^{2}O^{8}, PbO \ (?)$$

Notice sur la bogbutter (beurre de bog), par Luck.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Liebig et Woehler, 1844, numéro 4.)

Cette substance, qui se trouve dans les tourbières de l'Irlande, est blanchâtre, très légère, d'une odeur faible, se dissout dans l'alcool en laissant quelques impuretés pour résidu. La solution se prend, par le refroidissement, en un amas de petites aiguilles et a une réaction acide ; ces aiguilles fondent à 51°; mais elles contiennent encore une petite quantité d'un hydrogène carboné. Pour purifier l'acide, on le saponifie par la soude caustique; le savon dissous dans l'eau est ensuite précipité par l'acétate de plomb. En traitant ce sel plombique, lavé et desséché par l'éther, celui-ci en extrait l'hydrogène carboné et une petite quantité d'un sel de plomb.

L'acide séparé de l'oxide plombique fond à 54° c., et se concrète à 51° en une masse non cristalline.

	Composition.
Carbone,	75,051
Hydrogène,	12,560
Oxigène,	11,389

Le poids atomique déduit :

1° Du sel d'argent	= 3193,4
2° Du sel de plomb	= 3170,2
3° Du sel de baryte	= 3201,6

La formule de l'acide est donc :

$$C^{33}H^{66}O^{4} = C^{33}H^{64}O^{3} + H^{2}O.$$

Digitized by Google

Le sel d'argent	$=C^{32}H^{64}O^{3}$, AgO
Le sel de plomb	$=C^{32}H^{64}O^{3}$, PbO
Le sel de baryte	$=C^{32}H^{64}O^{3}$, BaO.

Sur l'huile de succin, par Dœpping.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woeh., 1845, numéro 5.)

L'huile fut traitée d'abord par une solution de potasse caustique, puis par de l'acide sulfurique étendu, et mise enfin en contact avec du chlorure calcique. En distillant, l'ébullition commença à 14° et monta jusqu'à 170°. On recueillit les portions entre 160 et 170°. Elles furent mises en contact avec du potassium et de la chaux vive. En rectifiant, l'huile commença à bouillir à 170°. On recueillit les parties distillées entre 180 et 190°. L'huile avait alors la composition de l'essence de térébenthine,

	1.	2.	Essence de térébent.
Carbone,	88,34	88,45	88,46
Hydrogène,	11,55	11,51	11,54
	99,89	99,96	100,00

Ainsi purifiée, elle est sans action sur le potassium, incolore, fluide, n'absorbant pas l'oxigène de l'air, insoluble dans les acides hydrochlorique et nitrique. L'acide nitrique la transforme à chaud en une résine jaune (musc artificiel) qui se dissout enfin complétement dans l'acide.

Elle est insoluble dans l'ammoniaque et une solution de potasse; elle n'absorbe que peu de gaz chlorhydrique, mais dissout facilement le soufre et le caoutchouc; elle ne redissout, même à chaud, qu'une petite quantité de succin.

Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus par MM. Pelletier et Walter, et diffèrent de ceux de M. Elsner.

L'huile, traitée par l'acide sulfurique concentré, devient rouge, et le mélange se sépare par le repos en deux couches, dont la supérieure est une huile fluide, jaunâtre, ayant perdu l'odeur pénétrante et caractéristique de l'huile de succin. Après plusieurs traitements par l'acide sulfurique, l'huile, purifiée par l'eau, la potasse et la chaux caustique, fut analysée.

Elle possédait encore la composition de l'essence de térébenthine.

Digitized by Google

Ses propriétés chimiques (malgré la différence des propriétés physiques : point d'ébullition 190°) ne différaient point de celles de l'huile première.

RECHERCHES

SUR LES SELS ET LA DENSITÉ DES URINES CHEZ L'HOMME SAIN,

Par M. Henri Chambert, chirurgien-élève, préparateur de chimie à l'hôpital militaire du Val-de-Grâce.

§ 1. *Moyens mis en usage pour la détermination des sels des urines.*

Il ne nous appartient pas de discuter ici l'importance que peut avoir, dans la connaissance des maladies, l'étude chimique des divers liquides de l'économie; toujours est-il que la chimie, plus puissante et plus sûre dans ses moyens d'observation, agrandie dans son objet par le champ pour ainsi dire nouveau que lui ouvre sa méthode nouvelle, est entrée dans une voie d'applications véritablement féconde.

En même temps que le sang, on a étudié l'urine, et cette dernière question surtout est loin d'être épuisée. Chaque jour un fait nouveau ou mieux observé dissipe une erreur ou éclaire une vérité entrevue. Dans ce concours d'efforts, j'ai appliqué à quelques points de cette question une observation patiente; j'en écris les résultats, et quelle qu'en soit la valeur je n'hésite pas à les publier : mon but sera mon excuse.

Dans l'analyse des urines, une chose nous a paru insuffisante : c'est le procédé opératoire mis en usage par les chimistes, soit pour l'évaporation dans la recherche des matières inorganiques, soit pour la combustion des matières organiques dans la recherche des sels.

1° *Évaporation des urines.*

Les moyens mis en usage pour l'évaporation des urines sont complétement subordonnés aux moyens employés pour la combustion de leur résidu.

Quand on veut brûler le charbon par l'acide nitrique, d'après le

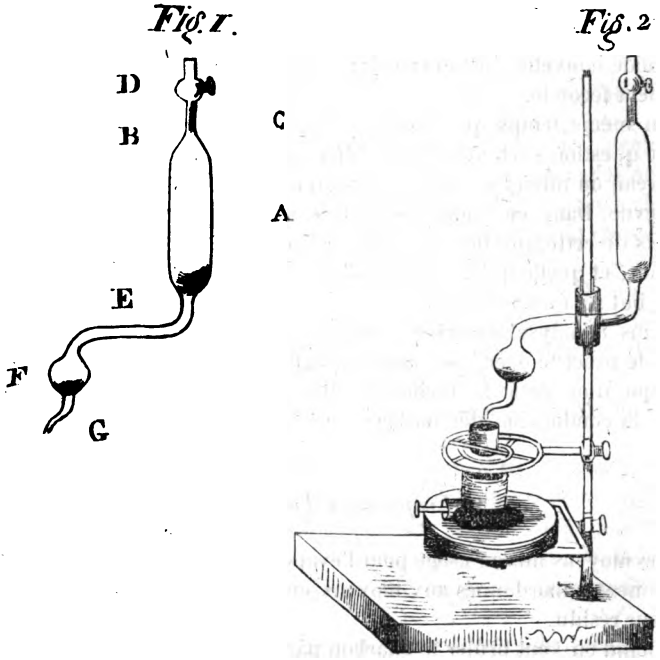
Digitized by Google

procédé employé d'abord par M. Lecanu et ensuite par M. Becquerel, on évapore l'urine au bain-marie jusqu'en consistance sirupeuse ; mais on est alors nécessairement obligé d'agir sur des quantités assez considérables de liquide, et l'évaporation n'est terminée qu'au bout de plusieurs heures.

Quand on veut employer le chlorate de potasse pour brûler le résidu charbonneux, l'urine est évaporée lentement au bain de sable dans un creuset de platine; mais si, par ce moyen, la combustion est d'une grande exactitude, l'évaporation n'en est pas moins d'une longueur désespérante.

Abréger donc autant que possible l'évaporation tout en lui conservant la plus grande exactitude, tel était, je crois, le problème. Le procédé suivant me semble l'avoir résolu : il consiste, disons-le tout d'abord, à laisser tomber le liquide goutte à goutte sur un corps échauffé.

Appareil. (Voy. fig. 1.) — Un tube A de $0^m,12$ à $0^m,15$ de longueur, et de $0^m,02$ de diamètre fait l'office de réservoir; à son extrémité supérieure est soudé un tube plus étroit B de $0^m,02$ de hau-



Digitized by Google

teur ; il est usé à l'émeri, afin d'en recevoir un autre C dont le diamètre et la longueur soient proportionnés aux dimensions du robinet D qu'on doit y introduire et y fixer. La partie inférieure du réservoir est soudée à un tube E de diamètre assez large pour que la capillarité n'empêche pas le liquide de le traverser facilement. Ce tube se recourbe deux fois sur lui-même à angle droit, et donne naissance, par sa dernière courbure verticale, à une boule F qui a pour effet d'augmenter la capacité de l'appareil. La branche horizontale qui sépare les deux courbures a 0m,08 ou 0m,09 à peu près de longueur ; enfin, la boule se termine par une partie effilée G, et recourbée deux fois de la même manière que le tube intermédiaire. On pourrait, à la rigueur, remplacer le goulot de l'appareil et le tube qu'il reçoit, par un simple bouchon dans lequel entrerait le robinet. J'ai pris un de ces robinets qui servent à établir ou à intercepter la communication entre deux appareils, et qu'on fixe à l'aide du caoutchouc ; ils remplissent parfaitement l'usage auquel je les ai destinés.

L'appareil est fixé le long de la tige d'une lampe à alcool à double courant (voy. fig. 2), de manière que son extrémité inférieure vienne correspondre au-dessus de l'ouverture d'un creuset de platine. La manière de le fixer ainsi est très simple : un assez gros bouchon est percé sur le côté de son centre et parallèlement à son axe d'un trou assez grand pour recevoir à frottement dur la tige de la lampe à alcool. Un second trou perpendiculaire au premier est pratiqué sur son côté et correspond au milieu de sa longueur : c'est par le diamètre de ce dernier qu'on fait passer une section transversale qui partage le bouchon. Ses deux moitiés sont alors fixées sur la tige de la lampe ; elles comprennent chacune un demi-cylindre creux qu'elles peuvent reconstituer en entier par leur rapprochement. C'est entre ces deux segments qu'est placée la branche horizontale de l'appareil. On peut lui imprimer des mouvements d'avant en arrière en la faisant glisser entre les deux bouchons, et des mouvements de rotation en faisant tourner ceux-ci autour de la tige.

On introduit dans l'appareil le liquide à analyser, soit en l'aspirant par le robinet ouvert, soit en le versant par l'ouverture supérieure à l'aide d'un petit entonnoir. Dans ce dernier cas, l'appareil plein, on le ferme avec le tube usé à l'émeri qui remplit l'office de bouchon. Afin d'éviter la compression de l'air qui reste au-dessus du liquide et par suite l'issue d'une portion de celui-ci, on ne ferme le robinet qu'après avoir permis à l'air déplacé de s'échapper.

Le tube qui termine l'appareil inférieurement étant d'un trop petit diamètre pour que l'air puisse diviser la colonne du liquide qu'il

Digitized by Google

renferme, et celui-ci ne pouvant s'écouler qu'autant qu'il est remplacé par un volume d'air correspondant, tout en modifiant l'accès de l'un à l'aide du robinet, on gouverne l'écoulement de l'autre. Cet écoulement doit être ménagé de telle sorte que la goutte du liquide qui tombe dans le creuset soit presque complétement évaporée quand celle qui lui succède y arrive à son tour.

La boule de l'appareil est assez rapprochée du creuset pour ressentir l'influence de la flamme et s'échauffer surtout vers la fin de l'opération. Cet effet peut rendre l'écoulement irrégulier ou même le suspendre complétement. On l'empêche facilement en plaçant une petite plaque métallique entre la boule de l'appareil et la flamme de la lampe; cette plaque est échancrée sur le bord qui regarde le creuset, afin qu'elle s'adapte facilement à sa convexité.

Par ce procédé, l'évaporation de 100 ou 110 gr. d'urine qui, sur l'eau bouillante, demanderait au moins cinq heures et toute une journée au bain de sable, peut être facilement effectuée en une heure ou une heure un quart.

On peut avoir des pertes par des projections, soit de liquide au début, soit de liquide ou de sels dans le courant même de l'opération. Ainsi, les liquides sont projetés toutes les fois que le creuset étant trop échauffé, les gouttes, après s'être caléfiées, entrent vivement en vapeurs en se refroidissant. Quant aux sels, ils sont projetés de la manière suivante : l'évaporation étant accidentellement suspendue, ils se dépouillent d'une partie de leur charbon ; lorsqu'on rétablit l'écoulement, ils absorbent de l'eau qui, se vaporisant ensuite sous l'action de la chaleur, les fait décrépiter avec violence.

Je me suis servi, dans toutes mes opérations, de creusets de platine de $0^m,035$ d'ouverture et de $0^m,04$ à peu près de hauteur ; en les couvrant d'ailleurs au moment de la décrépitation, il est facile d'éviter les pertes qu'elle pourrait occasionner.

L'évaporation des liquides tenant en dissolution des matières organiques peut se faire dans un creuset ouvert ; mais quand c'est de l'eau qu'on veut analyser, une eau minérale, par exemple, on est beaucoup plus exposé aux projections par cela même qu'elle ne laisse pas au fond du creuset cette couche charbonneuse qui empêche si bien les gouttes du liquide de se constituer à l'état sphéroïdal. Alors on surmonte le creuset d'un couvercle offrant à son centre une ouverture au-dessus de laquelle vient correspondre le bec de l'appareil. On voit combien il importe dans ce cas de surveiller l'écoulement, puisqu'on ne veut plus suivre la marche de l'évaporation.

Digitized by Google

Par notre procédé, les liquides organiques laissent au fond du creuset beaucoup moins de charbon que lorsqu'on les évapore par la méthode ordinaire; en effet, une portion de ce charbon est à chaque instant brûlée par la goutte même du liquide qui se vaporise à une haute température.

L'analyse des urines de diabétique nous en a offert un exemple remarquable; évaporées au bain de sable et soumises ensuite à l'action d'une chaleur plus élevée, elles nous ont fourni un charbon poreux, très volumineux, qui s'est boursouflé considérablement de manière à déborder le creuset; évaporées avec notre appareil, elles ont laissé un charbon qui n'était pas la vingtième partie du premier.

Ce mode d'évaporation n'est pas également applicable à tous les liquides de l'économie; quelques uns renferment tant d'albumine, que celle-ci se coagule à l'ouverture de l'appareil et empêche l'écoulement d'avoir lieu. Tels sont le pus, le sérum de sang: étendus d'eau, ils pourraient très bien être évaporés. Nous avons ainsi déterminé les sels d'urines extrêmement albumineuses sans aucune difficulté.

Ainsi, 1° rapidité incontestable de l'opération; 2° diminution du charbon dans le résidu; 3° et par conséquent combustion plus facile de ce charbon, tels sont les avantages de la méthode d'évaporation que nous proposons.

2° *Combustion du charbon.*

Quand on soumet à l'action d'une assez forte chaleur le résidu de l'évaporation des liquides organiques, les sels qui s'y trouvent intimement mélangés forment autour de lui un vernis inorganique qui le garantit des atteintes comburantes de l'atmosphère. On a cherché à remédier par divers artifices aux lenteurs de la combustion par l'oxigène de l'air, et à traverser la gangue saline par des agents oxidants qui la désorganisent, ou viennent chercher dans son intimité l'élément qu'ils doivent brûler. Je veux parler de la combustion par l'acide nitrique et par le chlorate de potasse.

L'emploi de l'acide nitrique, indiqué par M. Lecanu et suivi par M. Becquerel, a le grave inconvénient d'apporter dans la masse saline des perturbations dont on ignore le résultat définitif. Ainsi les chlorures et les carbonates se trouvent détruits; peut-être même survient-il des changements dans l'oxidation des alcalis.

La combustion par le chlorate de potasse employée par MM. Mil-

Digitized by Google

lon et Laveran (1) est à l'abri des inconvénients que nous venons de signaler ; mais c'est une opération très délicate ; elle exige beaucoup de précautions, plusieurs pesées très exactes et des calculs dont on est ordinairement bien aise de s'affranchir.

La combustion directe par l'air atmosphérique à une haute température serait préférable ; mais elle entraîne une perte considérable de sels volatils, et surtout des lenteurs désespérantes qui la font complétement rejeter.

L'eau pure est un agent comburant beaucoup plus simple que les deux premiers. On sait que sous l'influence d'une haute chaleur et en présence du charbon, elle se décompose en lui cédant son oxigène. Cette propriété la rend très propre à dépouiller les sels de toute matière organique, et en fait un moyen de combustion aussi sûr et aussi constant dans ses résultats qu'il est facile dans son application.

Après avoir évaporé comme je l'ai dit le liquide à analyser, on soumet pendant quelques minutes le résidu à la température du rouge brun, pour permettre aux produits organiques encore intacts de dégager les produits de leur décomposition. Il est bon d'ailleurs de brûler autant que possible le charbon à l'air libre, d'autant plus qu'on est quelquefois dispensé de recourir alors à des moyens comburants artificiels.

On surmonte le creuset d'un couvercle percé à son centre d'une ouverture (*les couvercles qui ont perdu leur bouton conviennent parfaitement à cet usage*). On le place au-dessus de la lampe à alcool et on le porte à la température rouge. A l'aide d'une pipette à bec très étroit, on instille dans son intérieur une ou plusieurs gouttes d'eau distillée. Un jet de gaz inflammable qui s'échappe par l'ouverture supérieure annonce que la combustion s'opère. Quand le creuset a repris sa première température et que l'eau qu'on y a instillée est complétement évaporée, on y en introduit encore quelques gouttes par intervalles plus ou moins rapprochés. On ne doit cesser que lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène ou même quelque temps après que le dégagement est terminé.

Le plus souvent, la combustion est alors achevée ; mais quelquefois elle reste incomplète, et de petits fragments charbonneux sont encore mélangés au résidu salin. Il faut alors les détacher des bords du creuset, afin que l'eau les attaque par des surfaces différentes et plus étendues. En renouvelant une ou deux fois cette manœuvre, on obtient une masse saline parfaitement blanche.

Si la quantité de charbon était très considérable par rapport aux

(1) Recherches sur le passage de quelques médicaments dans l'économie.

Digitized by Google

sels, on devrait recourir à un autre moyen oxidant, au chlorate de potasse.

Toutes mes expériences ont été faites sur le résidu de 100 à 110 gr. d'urine. Le charbon n'est pas toujours au même degré attaquable par l'action de l'eau; celui qui provient d'urines très albumineuses ou diabétiques y résiste un peu plus longtemps. On ne parvient à brûler les dernières qu'en ralentissant l'évaporation et en caléfiant le liquide. Quoi qu'il en soit, ce mode de combustion est très prompt, et pour peu qu'on ait l'habitude de le manier, on peut, en le joignant à l'évaporation faite comme je l'ai indiquée, avoir en une heure et demie les sels d'un liquide organique parfaitement dépouillés de leurs impuretés charbonneuses.

La volatilisation des chlorures est empêchée par le couvercle du creuset, qui atteint rarement la température rouge, et qui condense ces sels à mesure qu'ils tendent à s'échapper. Nous nous sommes expérimentalement assuré de ce fait: une eau minérale fortement chargée de sels dont la majeure partie était du chlorure de sodium, a été évaporée comparativement par notre procédé et par le procédé ordinaire. Il y a eu entre les deux résultats la plus parfaite coïncidence. Le même chiffre a été également trouvé de part et d'autre.

Enfin, les avantages du mode d'oxidation que nous proposons nous semblent pouvoir être ainsi résumés: 1° rapidité et simplicité de la combustion; 2° facilité de se procurer partout le principe comburant, l'eau distillée; 3° enfin on n'a d'autre influence décomposante que celle de la chaleur; les sels qu'elle ne peut détruire restent intacts; la seule affinité que l'on fait intervenir est une affinité comburante qui n'atteint jamais que les principes organiques.

§ 2. *Détermination des proportions salines et de la densité des urines chez l'homme sain.*

M. Lecanu, dans ses beaux travaux sur cette question, et M. Becquerel, qui, le premier, l'a envisagée d'une manière véritablement étendue et féconde en applications pour la pathologie, n'ont opéré que sur les urines des vingt-quatre heures. Leurs moyennes physiologiques présentent un désaccord qui nécessite de nouvelles expériences. Cette différence de résultats, bien que ces deux observateurs aient opéré de la même manière, n'est peut-être explicable que par le petit nombre d'analyses sur lesquelles s'appuie M. Becquerel. La statistique des faits chimiques est comme celle des faits qui appartiennent à l'hygiène ou à la médecine: pour avoir

Digitized by Google

de la valeur, elle doit s'appuyer sur des chiffres assez nombreux.

D'ailleurs il importe encore de déterminer le contingent salin qu'apporte à cette moyenne générale l'urine ayant subi l'action de ses modificateurs principaux, tels que le sommeil, le repas, les boissons. C'est ainsi que j'ai observé suivant la division des anciens. De plus, je n'ai pas négligé celle des vingt-quatre heures; elle est la somme pour ainsi dire des trois autres, elle permet le mieux d'apprécier les modifications que subit la sécrétion urinaire dans son ensemble. En fondant des moyennes physiologiques bien distinctes, selon ces trois états divers, on pose des termes de comparaison précis auxquels on peut rapporter les moyennes pathologiques correspondantes, et si l'on trouve tant de désaccord dans les résultats obtenus par les chimistes, c'est parce qu'ils n'ont pas dit dans laquelle de ces trois conditions normales ils avaient opéré.

La recherche de la densité n'offrait pas un moindre intérêt que celle des sels, tant à cause des rapports qu'on pouvait lui trouver avec eux qu'au point de vue de l'exactitude de sa détermination. Les auteurs qui en ont indiqué le chiffre n'ont peut-être pas mis assez de sévérité dans leurs recherches en n'adoptant pas une température constante. Ainsi M. Becquerel a pris toutes ses densités entre + 8 et + 12°. Alors les résultats que l'on obtient ne sont comparables entre eux et ne le sont à ceux des autres que d'une manière approximative.

C'était ici le cas d'appliquer l'ingénieux appareil au moyen duquel M. Regnault joint à une exactitude mathématique l'avantage de rapporter toutes les densités à une température parfaitement déterminée, à la température de zéro. Dans les recherches suivantes, j'ai toujours placé à côté du poids de l'urine le chiffre de sa densité, puis le chiffre des sels renfermés dans l'émission, et enfin celui de ces mêmes sels rapportés à 1,000 parties.

Urine des vingt-quatre heures.

Pour opérer sur l'urine des vingt-quatre heures, il faut recueillir exactement ce liquide pendant plusieurs jours en séparant celui de la veille de celui du lendemain à la même heure. C'est ce moyen qu'a indiqué M. Chossat et qu'ont suivi M. Lecanu et M. Becquerel dans leurs expériences. L'urine qui m'a fourni les résultats suivants a été recueillie depuis le matin à l'heure du lever jusqu'au lendemain à la même émission et à la même heure.

Digitized by Google

Tableau des vingt-quatre analyses.— Urine des vingt-quatre heures.

	Quantité d'urine de l'émission.	Densité.	Sels renfermés dans l'émiss.	Sels rapportés à 1000 part.
	1196	1,0221	11,982	10,019
	1119	1,0228	10,880	9,723
	950	1,0262	11,990	12,600
	984	1,0206	7,934	11,600
	685	1,0315	8,448	12,333
	714	1,0325	10,281	14,400
	857	1,0342	6,993	8,161
	865	1,0347	13,097	15,142
	829	1,0346	13,967	18,055
	1590	1,0268	23,636	13,866
	1229	1,0284	18,919	15,419
	1093	1,0191	12,031	11,923
	1037	1,0228	14,151	13,647
	895	1,0323	13,122	14,886
	865	1,0261	13,361	15,447
	1089	1,0176	13,077	12,009
	1410	1,0225	20,612	14,619
	765	1,0290	11,328	14,809
	1085	1,0211	12,988	11,971
	1025	1,0320	15,824	15,439
	678	1,0292	7,703	11,323
	1253	1,0180	12,808	10,222
	1394	1,0204	11,762	8,438
	1198	1,0215	17,409	14,532
Moyennes	1034,375	1,0256	14,854	13,024
Maxima	1590	1,0347	23,636	18,055
Minima	685	1,0176	6,993	8,161

Ces données, quoique reposant sur vingt-quatre pesées exactes de l'urine d'individus sains, ne peuvent néanmoins être considérées que comme approximatives pour la quantité des vingt-quatre heures et la densité. La sécrétion urinaire est en effet antagoniste des autres sécrétions; on devrait donc l'examiner comparativement en hiver et en été afin d'évaluer rigoureusement la moyenne de sa quantité. Ici je n'en donne le chiffre que pour pouvoir y rapporter celui des sels.

Digitized by Google

La densité des urines, s'accroissant en raison inverse de la quantité d'eau qu'elles renferment, varie nécessairement dans les mêmes circonstances que l'abondance des émissions ; celle que nous donnons est de beaucoup supérieure à celle qu'indique M. Becquerel ; il est vrai qu'il faut tenir compte de la basse température à laquelle elle a été prise. Le chiffre de notre minimum est presque aussi élevé que celui de la moyenne normale chez l'homme, donnée par M. Becquerel, 1,0189.

La quantité des sels que j'ai trouvés en les rapportant à 1,000 parties entraîne aussi une divergence notable entre nos résultats et ceux qui ont été déjà donnés. M. Lecanu indique en effet 10 millièmes, et M. Becquerel 7 millièmes comme moyenne générale. Cette différence ne peut s'expliquer que par l'âge et le sexe des sujets qui m'ont fourni leurs urines, et par le mode de combustion dont je me suis servi pour dépouiller les sels de leur gangue charbonneuse.

Urine du repas.

Si, pour établir chez l'homme une moyenne physiologique complète, il est insuffisant d'expérimenter sur les urines d'individus adultes, ces urines sont cependant les plus propres à nous révéler l'action qu'exercent sur elles les aliments et les boissons. Nulle influence perturbatrice, soit générale, soit même de quelque organe en corrélation avec la fonction urinaire, ne vient en troubler l'exercice et modifier les qualités du liquide produit. Ce balancement entre toute absorption et toute sécrétion étant alors régi par la santé à son moment de plus grande puissance, on peut saisir d'une manière plus positive l'action des modificateurs véritablement propres à chacune d'elles.

Pour apprécier d'une manière plus directe l'influence de l'alimentation sur les sels des urines, j'en ai considéré les variations dans la première émission qui a lieu après le repas.

Digitized by Google

Résultats des vingt-quatre expériences. — Urine du repas.

	Quantité d'urine de l'émission.	Densité.	Sels renfermés dans l'émiss.	Sels rapportés à 1000 part.
	230	1,0283	2,268	14,209
	190	1,0239	1,126	11,190
	294	1,0299	5,888	20,028
	299	1,0258	6,045	20,219
	203	1,0221	2,894	14,257
	254	1,0210	3,500	13,780
	389	1,0286	6,557	16,857
	280	1,0241	3,346	11,952
	137	1,0275	2,926	21,370
	395	1,0302	4,875	12,342
	205	1,0220	2,815	13,733
	175	1,0284	2,449	13,990
	380	1,0260	7,559	19,895
	389	1,0263	5,353	13,763
	322	1,0263	6,449	20,028
	424	1,0263	10,658	15,609
	212	1,0232	2,650	12,504
	203	1,0221	2,894	14,257
	340	1,0291	6,835	20,104
	207	1,0262	3,962	19,142
	336	1,0292	7,126	21,209
	261	1,0248	4,722	18,095
	237	1,0379	3,306	13,952
	235	1,0307	3,882	16,523
	170	1,0351	3,179	18,704
Moyennes	273,5	1,0271	4,640	16,394
Maxima	423	1,0379	10,658	21,370
Minima	137	1,0210	2,126	11,190

Urines du matin.

L'urine du matin étant au même titre intéressante que celle du repas, il était important aussi de déterminer quelle part elle prenait dans la constitution saline de l'urine des vingt-quatre heures. Considérant comme urine du sang toute celle qui était sécrétée en dehors

Digitized by Google

des influences de l'alimentation, j'ai recueilli celle qui était émise depuis le réveil jusqu'au premier repas du matin, exclusivement.

Résultats des vingt-cinq expériences. — Urines du matin.

	Quantité d'urine de l'émission.	Densité.	Sels renfermés dans l'émiss.	Sels rapportés à 1000 part.
	300	1,0239	2,970	9,090
	370	1,0213	1,920	5,190
	565	1,0241	4,944	8,752
	573	1,0350	10,079	17,590
	448	1,0198	2,981	6,656
	537	1,0223	5,078	9,457
	505	1,0247	6,372	12,619
	343	1,0162	1,227	3,580
	407	1,0188	5,802	14,257
	502	1,0147	2,991	5,961
	318	1,0203	1,541	4,847
	636	1,0183	3,258	5,123
	275	1,0220	1,540	5,600
	274	1,0277	5,164	19,102
	360	1,0252	2,979	8,276
	401	1,0314	6,454	16,095
	555	1,0273	8,761	10,247
	485	1,0232	6,943	14,523
	301	1,0234	2,238	7,438
	357	1,0202	2,311	6,476
	462	1,0228	4,545	9,838
	377	1,0305	5,048	13,390
	352	1,0262	3,580	10,171
	686	1,0158	2,867	4,180
	500	1,0179	2,414	4,828
Moyennes	447,960	1,0227	4,201	9,332
Maxima	686	1,0350	10,079	19,102
Minima	274	1,0147	1,227	3,580

Urines des boissons.

A priori on pouvait s'attendre à trouver dans l'urine des boissons une très grande variabilité des principes inorganiques ; c'est en effet

Digitized by Google

ce que l'analyse démontre. Dans l'urine des boissons, les sels varient suivant la quantité de liquide ingéré, le moment où le liquide est ingéré (avant ou après le repas), suivant enfin l'énergie relative des diverses sécrétions de l'individu.

En raison des causes multiples qui entretiennent ces grandes variations dans la constitution et la quantité des urines des boissons, nous croyons qu'il serait bien difficile d'établir pour elles des moyennes exactes; il faudrait les appuyer sur un grand nombre d'expériences très précises et tenir un compte rigoureux du liquide ingéré et du liquide sécrété. A des recherches ainsi entreprises se lient en grande partie l'étude des sécrétions et la grande loi de leur antagonisme.

Je n'ai fait que cinq expériences sur l'urine des boissons, plutôt pour constater la variabilité des sels que dans le but de déterminer une moyenne; en voici le résultat:

Urines des boissons.

Quantité d'urine de l'émission.	Densité.	Sels renfermés dans l'urine émise.	Sels rapportés à 1000 part.
523	1,0070	1,288	1,280
952	1,0098	4,516	3,400
672	1,0121	14,203	6,704
431	1,0097	3,852	1,544
758	1,0108	13,493	10,220

Tableau général des moyennes.

	Quantité d'urine de l'émission.	Densité.	Sels renfermés dans l'émiss.	Sels rapportés à 1000 part.
Urin. des 24 heur.,	1034,375	1,0256	14,854	13,024
Urines du repas,	273,500	1,0271	4,640	16,394
Urines du matin,	447,960	1,0227	3,201	9,332

Si maintenant on envisage tous ces résultats comparativement, on voit que, d'une manière absolue, l'urine du repas qui suit ne renferme pas plus de sels que l'urine du matin, et que ces sels s'y trouvent étendus d'une moindre quantité d'eau : de là résulte une densité plus grande, qui l'emporte sur celle des émissions du matin.

Ce résultat n'est pas conforme à celui qui était généralement admis. Les urines des aliments ou du chyle, dit M. Becquerel, reproduisant l'opinion des anciens, sont moins denses et moins chargées que les urines du sang. Notre conclusion est directement contraire.

Digitized by Google

L'urine du repas étant plus abondante en sels que celle du matin, il était tout naturel de penser que la quantité des principes inorganiques sécrétés était gouvernée par la quantité de ces mêmes principes introduits. C'est un fait que les résultats suivants confirment. J'ai fait l'expérience sur moi-même ; le chiffre des sels de mon urine oscillait entre 13 et 19 millièmes. J'ai pris une quantité assez considérable de potasse, et ce chiffre est monté à 21,209 millièmes. En outre, les quantités les plus élevées que nous ayons obtenues dans la détermination des sels nous ont été fournies par des urines d'hommes adultes qui, à leurs repas, ingéraient une grande quantité de bouillon, et par suite de chlorure de sodium. Cette influence de la nature et de la quantité des aliments retentit aussi sur l'urine du matin, et par suite sur celle des vingt-quatre heures. Le maximum des sels que nous avons obtenus dans ces deux cas nous a été donné par les individus qui en avaient le plus fourni dans l'urine du repas. Le lendemain du jour où j'expérimentai sur moi-même, le chiffre des sels de l'émission du matin, dont le minimum était 5 millièmes et le maximum 9 millièmes, s'éleva jusqu'à 14 millièmes, et ne rentra dans ses limites normales qu'au bout de deux jours. Il semble donc qu'une portion des sels des aliments soit immédiatement absorbée dans l'estomac même avec les boissons et passe directement avec elles dans les urines : c'est la plus grande partie. L'autre serait-elle absorbée peu à peu dans les intestins ou stagnerait-elle dans le sang pour n'être livrée que petit à petit à l'élaboration rénale ?

L'urine du matin n'est donc pas l'urine du sang dans toute la rigueur du mot ; elle reçoit des aliments une influence qui n'est pas, à beaucoup près, celle qu'ils exercent sur l'urine émise peu de temps après leur ingestion ; mais cette influence, quoique plus éloignée, n'en paraît pas moins évidente.

Existe-t-il un rapport exact entre les sels des urines et leur densité ? Si nous ne consultons que nos résultats, nous voyons que ce rapport n'est guère sensible, si toutefois il existe. En effet, si l'on compare les urines du repas avec celles du matin, on voit que la moyenne des principes inorganiques est dans les premières 4,640, et 4,201 dans les secondes. Ces deux chiffres, qui sont rapportés à la quantité d'urine de l'émission, ne diffère pas notablement. Eh bien ! au premier correspond la densité 1,0271, et au second la densité 1,0227. Cette différence de 0,005 entre des densités dont les variations ne portent le plus souvent que sur le troisième chiffre, n'est-elle pas trop considérable pour pouvoir établir un rapport

Digitized by Google

entre elles et les sels? Les maxima et les minima de chaque émission offrent des différences semblables.

Il importerait de déterminer s'il n'y a pas de rapport entre les sels et les matières organiques; on comprend très bien que s'il existait, si l'on savait qu'à une quantité donnée de principes inorganiques correspond une quantité donnée de matières organiques, on pourrait, par la densité et les sels, connaître très approximativement la composition entière de l'urine. J'ai évaporé une quantité de ce liquide, dont je connaissais les sels et la densité; mais le résidu de cette évaporation, faite à + 100°, ne me donnait pas l'expression de ce qu'il était à l'état de dissolution; en un mot, j'avais des pertes assez notables. Je m'en suis convaincu en distillant de l'urine au bain-marie avant qu'elle eût perdu un dixième de son eau; celle-ci avait pour densité 1,009. Ce chiffre est la moyenne de trois expériences faites avec l'appareil de M. Regnault.

J'ai tâché d'éviter ces pertes en plaçant une petite quantité d'urine au-dessus de l'acide sulfurique et de la chaux sous une cloche qui reposait sur le mercure. L'évaporation étant favorisée par une douce chaleur et une large surface, je pensais qu'elle se ferait sans inconvénient; mais par ce moyen elle est beaucoup trop lente, et, avant que l'urine ait été complétement privée de son eau, elle se putréfie.

Je ne pouvais donc me placer dans des conditions rigoureuses d'observation; j'ai cherché alors à diminuer autant que possible les sources d'erreur. J'ai évaporé l'urine par la méthode ordinaire, et, avant qu'elle eût perdu toute son eau, je l'ai portée au-dessus de l'acide sulfurique, où je l'ai laissée pendant plusieurs jours. La dessiccation étant complète, j'ai mis en regard la densité, les sels et le résidu organique de l'évaporation. Quatre expériences faites avec soin ne m'ont permis de consater aucun rapport satisfaisant.

De ce qui précède, on peut tirer les conclusions suivantes: 1° l'urine du repas est plus dense et plus chargée de sels que celle du matin; 2° les principes inorganiques de l'urine sont en raison directe de la quantité des sels introduits avec les aliments; 3° les sels sont d'autant plus abondants dans l'urine du sang qu'ils sont en plus grande quantité dans celle du repas; 4° il n'y a aucun rapport entre la quantité des sels et la densité; 5° ce même rapport paraît ne pas exister entre les sels et la densité d'une part, et de l'autre les matières organiques.

Digitized by Google

DE LA VINIFICATION,

PAR M. DELARUE,

Membre du Comité central, de l'Académie des sciences de Dijon, secrétaire général de la 4e session du congrès des vignerons, etc.

La vinification étant une opération des plus délicates, il est de la plus haute importance, pour la conduire à bonne fin, de connaître les principes constituants du raisin, afin de bien apprécier le rôle que chacun d'eux est appelé à remplir dans l'acte de la fermentation : et pour cela, il n'est nullement besoin d'être un grand chimiste; un peu de bon sens, d'abnégation pour ce que l'on croit savoir, la volonté ferme de se rendre à l'évidence, des soins vigilants et soutenus, suffiront pour se tirer d'affaire aussi bien que qui que ce soit.

La forme, la couleur et la saveur du raisin sont choses bien connues; mais ce qui l'est beaucoup moins, ce sont les principes qui le constituent à ses différents degrés de maturité. Nous allons tâcher de nous rendre clair pour tous dans les descriptions qui vont suivre. Partout où nous avons trouvé notre bien, nous l'avons pris : ainsi, que M. de Vergnette et tant d'autres reçoivent les remerciements des emprunts que nous allons leur faire : nous n'avons jamais eu ici la prétention de rien inventer en vinification; nous avons voulu seulement mettre à la portée de la généralité des viticulteurs et des œnologues ce que la science a reconnu bon et utile dans cette opération.

De la sève.

La sève de la vigne, recueillie quand elle pleure, avant qu'il y ait aucune trace de végétation apparente, contient une grande quantité d'eau, un peu de sulfate de potasse (sel amer purgatif), de chlorure de sodium (sel de cuisine), et des sels ammoniacaux (sel ammoniac, par exemple).

Avant que la vigne ait terminé sa floraison, cette même sève est déjà riche en tartrate acide de potasse (crème de tartre) Abandonné au contact de l'air, ce liquide, cette sève se recouvre prompte-

Digitized by Google

ment de *fleur* (champignon) ; l'acide tartrique se décompose ; il se dégage de l'acide carbonique (gaz du vin de Champagne, de la limonade gazeuse, etc.), comme dans la fermentation alcoolique ; et à la fin, cette même sève, cette même liqueur, ne contient plus que du sous-carbonate de potasse (potasse), qui imprime à toute la liqueur une saveur amère très prononcée.

Nous voyons déjà l'action de l'air sur l'un des principes du vin (acide tartrique) ; nous voyons que, par suite de cette action, l'acide tartrique est décomposé, que la liqueur acquiert une saveur amère. Ne serait-ce pas la même cause qui produit l'amertume dans les vins tombant de vétusté?

Verjus.

Le verjus, et nous désignons sous ce nom le grain (la grume) du raisin aussitôt la fructification opérée, c'est-à-dire lorsque la fleur est entièrement passée ; le verjus, disons-nous, contient une plus forte proportion de sels et d'acides végétaux (acide tartrique, citrique, malique, ou du citron, de la pomme) que le suc précédent, c'est-à-dire que la sève. Exposé à l'air, le suc de verjus se comportera comme la liqueur précédente, comme la sève, en un mot ; les acides se décomposeront, le liquide deviendra amer.

Arrivé au dernier période de la vie végétative, c'est-à-dire à maturité complète, le raisin contient :

Raisin mûr.

1° De l'eau ;

2° Les acides et les sels végétaux signalés dans le verjus ;

3° Du sucre, qu'il ne faut pas confondre avec celui de canne ou de betterave ;

4° De l'albumine, matière analogue au blanc d'œuf ;

5° Du mucilage, gelée analogue à celle de coings, de pommes, etc. ;

6° Du tannin ; ce dernier corps mérite de notre part un examen spécial.

Le tannin est une substance particulière. A l'état de pureté, il est blanc, sans odeur, ayant une saveur âpre, styptique, astringent ; très répandu dans la nature, on ne l'y trouve jamais pur ; il existe dans l'écorce de chêne, de châtaignier, et en grande abondance dans le cachou.

Combiné avec la peau des animaux, il la convertit en *cuir*, c'est-

Digitized by Google

à-dire qu'il la rend insoluble, imputrescible. En contact avec une solution de blanc d'œuf, ou de colle-forte, ou de gélatine, il les solidifie de suite.

C'est sur cette propriété qu'est basée l'opération du collage; ce nouveau corps composé, que nous appellerons tannate de gélatine, forme dans le liquide un réseau qui, devenant sensiblement plus lourd que le corps au milieu duquel il nage, se précipite, tombe lentement au fond du tonneau, en entraînant tous les corps insolubles qu'il rencontre, et qui pourraient troubler la transparence du liquide.

Le rôle du tannin dans le vin est très important : en trop grande quantité, il le rend âpre, *dur;* en quantité insuffisante, le vin rouge ne peut plus se garder, il tombe à l'*use*, il dépérit, se décompose et devient amer.

Les vins de Bordeaux doivent leur longue existence et la propriété de pouvoir voyager sur toutes latitudes en s'améliorant, à ce même principe qui, toujours en excès dans les premières années, les rend *âpres*, *durs* et désagréables à boire; le temps et les collages le rendant insoluble, il se précipite au fond des tonneaux, et lorsqu'il n'existe plus dans le vin que dans des proportions que le goût seul peut déterminer, ce vin devient agréable. Nous reviendrons plus tard, et dans une autre lettre, sur les qualités comparées du bourgogne et du bordeaux.

Nous terminerons en disant que les vins blancs ne contiennent presque point de tannin.

Il nous reste à parler du pepin, de la grappe, de la pellicule et du ferment.

Le pepin, entre autres produits, contient une huile jouissant des propriétés des huiles grasses, c'est-à-dire ayant un goût particulier, pouvant, avec les alcalis (soude, potasse ou ammoniaque), faire du savon, et, comme toutes les huiles de cette espèce, insoluble dans l'eau, soluble en partie dans l'alcool, l'éther et les essences; elle communique sa saveur et son odeur aux liquides dissolvants.

La grappe contient de l'albumine, des tartrates acides de potasse, de soude et du tannin, qui s'y trouve en proportion d'autant plus grande que la grappe est plus brune et le raisin peu serré.

La pellicule renferme les matières colorantes bleue et jaune, et une substance oléagineuse.

Le ferment n'existe pas tout formé dans le raisin : c'est le produit de l'albumine végétale rendue insoluble par sa combinaison avec l'*oxigène*. Cette partie de l'air atmosphérique sans laquelle nous ne pourrions vivre, qui agit sur tous les corps de la nature d'une ma-

Digitized by Google

nière plus ou moins directe, c'est l'oxigène, qui, en se combinant avec le fer, le convertit en rouille.

Maintenant, nous connaissons les principes constituants du raisin à ses diverses époques de maturité : nous allons décrire l'opération de la vendange.

Des cuves.

Avant de vendanger, on doit, et cela se comprend, visiter tous les ustensiles nécessaires à la fabrication du vin. Nous ne dirons rien du pressoir : nous avouons que cet appareil, tant ancien que moderne, laisse beaucoup trop à désirer ; nous n'arriverons à des résultats complets que lorsque des gens spéciaux voudront bien s'en occuper.

Les cuves doivent être nettoyées, lavées avec soin avec de l'eau pure, tiède si l'on veut, mais ne contenant rien, absolument rien, ni en suspension ni en solution. Le lavage opéré, il faut avoir soin d'en extraire tout le liquide : celui qui y séjournerait pourrait *croupir* et donner un mauvais goût au vin.

La meilleure forme à leur donner est celle d'un cône tronqué (pain de sucre coupé aux deux tiers ou trois quarts de sa hauteur), ayant pour hauteur le diamètre de sa base ; la contenance qui offre le plus d'avantage est celle de 40 hectolitres.

On doit choisir le bois le plus épais possible pour sa construction ; car alors elle conservera plus longtemps la température nécessaire à une bonne fermentation.

Les cuves neuves communiquent au premier vin qu'on y fait une saveur âpre ; ce vin est plus riche en tannin que celui mis dans des cuves avinées ; celles-ci sont recouvertes, tapissées en quelque sorte d'une couche de tartre que nous conseillons de laisser comme préservatif de la pourriture et des vers.

La même action du bois sur le vin se trouve dans les tonneaux neufs employés pour les bons crus ; il est donc utile d'entonner dans des fûts neufs, et inutile surtout de laver avant l'entonnage.

De la cuverie.

La température ayant une influence marquée sur la fermentation, il est essentiel que la cuverie soit construite de manière à réunir toutes les conditions pour obtenir un nombre de degrés suffisant de chaleur. A cet effet, elle doit être bien close, couverte d'un plancher qui y maintienne la chaleur ; en un mot, il faudrait

Digitized by Google

que ce plancher fût plafonné. De toutes les expositions à donner, celle du midi est la préférable.

Sans vouloir expliquer pourquoi il importe que la fermentation des vins se fasse à une température élevée, il est fort possible que le plus ou le moins de qualité d'un vin dépendra de causes minimes souvent inappréciables, dont la science n'a pu encore saisir la mystérieuse action ; nous devons donc, autant que possible, faire nos efforts pour réunir les conditions qui nous permettent d'agir sous les mêmes influences que celles où l'on se trouve dans les grandes années.

Quand la température est trop basse, on peut, pour activer la fermentation, élever cette température par des moyens artificiels. On doit se borner, dans ce cas, à établir des poêles dans la cuverie, ou, au moyen d'un calorifère, maintenir la chaleur à 24° ; mais il faut éviter l'emploi du chauffage à feu nu, celui des cylindres, l'emploi même du bain-marie ; le contact immédiat du moût avec une chaleur qui dépasserait 60° amènerait infailliblement la transformation des principes constituants en de nouveaux corps dont l'action conduirait à des résultats fâcheux.

Nous venons de décrire toutes les opérations préliminaires de la vendange : nous allons nous occuper de la récolte.

Cueillette.

Cette opération doit se faire, autant que possible, par un temps sec et beau ; la pluie a une action funeste sur le raisin, et plus funeste encore pour la fermentation.

Un raisin mûr cesse de l'être lorsqu'il a reçu une pluie froide, et souvent il lui faut deux ou trois jours de beau pour revenir à son état de maturité complète. Le raisin humide mis en cuve arrête par cela même la fermentation ou la retarde.

Et comme, bien qu'on dise qu'il faut, pour que le vin soit bon, des raisins mûrs, des raisins *arsis* (desséchés), des raisins pourris, nous conseillons fortement de séparer les bons des mauvais, grillés, verts ou pourris, de les mettre à part ; nous indiquerons tout-à-l'heure comment on doit les traiter pour en tirer tout le parti possible, c'est-à-dire sans éprouver de perte.

Nous conseillons aussi de séparer, comme pouvant compromettre toute une vendange, les raisins dits détendus, et par ce mot nous entendons les raisins qui, placés dans les bas terrains, ont subi, au moment de leur maturité, l'action du froid, non pas d'une

Digitized by Google

température à 0 du thermomètre, mais seulement celle de 3 à 4 degrés au-dessus de 0.

Ce phénomène est assez commun dans les années tardives, et lorsqu'après ce froid survient un coup de soleil, la queue s'amollit, le raisin reste flasque et pendant; il y a dans l'intérieur de la pulpe formation d'acide acétique (vinaigre); et si on met le raisin dans la cuve, l'acescence se propage dans la masse entière.

Du foulage de la vendange.

Nous supposons que les précautions que nous venons d'indiquer ont été prises; que la cueillette a été faite avec soin; enfin, que la vendange arrive à la cuverie. Le premier soin à prendre est de fouler les raisins avant de les jeter dans la cuve, car le suc de la grume (du grain) qui n'est point écrasée ne peut fermenter; et, dans cet état, l'action de la chaleur et de l'humidité peut déterminer un commencement de pourriture qui pourrait donner un mauvais goût au vin.

Il existe plusieurs manières de fouler; mais, quel que soit le procédé qu'on emp'oie, il faut éviter d'écraser le pepin, car alors l'huile qu'il contient serait mise à nu; la fermentation développant la formation de l'alcool, cette huile se dissoudrait dans ce nouveau principe, et communiquerait au vin un goût désagréable.

La plus ancienne méthode de fouler est celle qui se fait avec le pied de l'homme; c'est, selon quelques œnologues distingués, le meilleur procédé. Cependant nous citerons comme donnant d'excellents résultats le cylindre *Gottlob*. Nous avons vu plusieurs années de suite cet appareil fonctionner; nous ne nous sommes jamais aperçu que les pepins en soient sortis écrasés. La manœuvre en est du reste facile : deux hommes suffisent pour le service d'une cuve. Nous ne le croyons utile que dans les petites exploitations.

Mais le procédé qui nous a paru réunir toutes les conditions de succès et susceptible d'être appliqué en grand, est celui mis en pratique au Clos-Vougeot; on se contente de donner un coup de pressoir avant de jeter la vendange dans la cuve.

Égrappage.

La question de l'égrappage a été vivement controversée au Congrès. Nous ne pensons pas qu'elle soit utile en Bourgogne; il faut seulement enlever les grappes de mauvaise nature, celles qui sont pourries ou par trop vertes, ou enfin s'il y en avait une trop grande

Digitized by Google

quantité ; mais comme il est important que le chapeau soit le moins possible au contact de l'air, nous conseillons d'égrapper les derniers paniers de raisin versés sur la cuve ; on en nivellera plus facilement la surface en la battant fortement avec le dos d'une pelle en bois.

Nous avons dit que nous indiquerions la manière de tirer parti des grappes de raisins récoltées dans de mauvaises conditions, trop verts ou pourris ; il suffit de les mettre de suite sous le pressoir, de les traiter comme la vendange destinée à la fabrication du vin blanc ; le liquide obtenu peut impunément être jeté dans la cuve contenant la bonne vendange, le goût de pourri ne se développant qu'au contact des grappes pourries et pendant l'acte de la fermentation.

Une dernière condition à remplir, et l'une des plus importantes, est celle de remplir la cuve dans la même journée, et le plus promptement possible ; car, si le remplissage ne s'achevait que le lendemain, la fermentation qui aurait commencé la veille se trouverait arrêtée et ne reprendrait sa marche que difficilement.

La grappe contenant, comme nous l'avons dit, de l'albumine végétale, qui, plus tard, se transformera en ferment, il est indispensable qu'elle soit en contact avec le moût dans la cuve. Mais la rafle contient encore du bitartrate de potasse et du tannin ; le premier, selon nous, principe du bouquet, et le second, principe éminemment conservateur. De plus, sa présence dans le chapeau facilite le dégagement de certains produits gazeux qui, selon M. de Vergnette, se combinent en certaine proportion aux vins des cuvées qui n'ont pas été égrappées. Enfin, avec un marc qui n'a point été égrappé, les parties liquides de la cuve ne montent pas à un niveau aussi élevé, et restent par conséquent plus à l'abri du contact de l'air, et en dehors des atteintes qu'elles peuvent recevoir des actions morbides du chapeau.

Du moût.

Le raisin foulé, mis dans la cuve, et avant tout mouvement de fermentation, nage dans un liquide plus ou moins *dense* (pesant) : c'est ce liquide que l'on nomme moût ; il est trouble, épais, d'une odeur particulière, d'une saveur plus ou moins sucrée ; mis à évaporer, il constitue une espèce de confiture connue sous le nom de *raisiné*. Les principes du vin ne s'y trouvent déjà plus ; il est inutile de dire les transformations qu'ils ont subies. Nous ne citons ce fait que pour prouver la faute que l'on commet en faisant chauffer du moût pour le jeter dans la cuve afin d'activer la fermentation.

Digitized by Google

On sait que plus la pesanteur spécifique (1) du moût est grande, plus il est riche en matière sucrée, et que dès lors il fournira une plus grande quantité d'alcool : aussi, à la vendange, chacun s'empresse-t-il de peser son vin au gleuco-œnomètre. Sans vouloir assurer que ces instruments donnent des résultats rigoureusement exacts, nous pensons qu'on doit en continuer l'emploi, cependant en opérant avec quelques précautions. Il est vrai qu'ils sont très peu comparables entre eux. Il est encore vrai que la chaleur dilate tous les corps, c'est-à-dire qu'elle fait augmenter leur volume sans faire augmenter leur poids ; qu'alors le gleuco-œnomètre donne une fausse indication, si on pèse du moût froid ou du moût chaud. Pour obvier à cet inconvénient, nous pensons qu'il suffit de plonger le vase qui contient le moût à peser dans un autre vase contenant de l'eau froide, et d'abaisser par ce moyen la température du moût à 15°, puis ensuite de peser au gleuco-œnomètre. Il est incontestable que le procédé de M. de Vergnette est bien préférable, car il consiste à s'assurer de la densité du moût par des pesées directes et exactes ; mais c'est là précisément que git la difficulté. M. de Vergnette sait lui-même combien il est difficile et dispendieux de se procurer des balances, non seulement exactes, mais encore très sensibles ; il sait encore combien il faut d'habitude pour les manœuvrer.

Nous savons aussi que la densité du moût est augmentée par les sels et les acides qu'il contient, ce qui donne encore une cause d'erreur qui n'est pas évitée par la pesée à la balance. Aussi sommes-nous complétement de son avis en disant que la meilleure manière d'obtenir la valeur réelle du moût serait, sans contredit, d'en faire l'analyse ; mais ce moyen n'est pas à la portée de tout le monde. En somme, nous pensons que l'essai du gleuco-œnomètre, en tenant compte de la température, est suffisant.

Nous voici arrivé au moment où la fermentation va commencer à s'établir ; mais pour cela, il faut que la température soit au moins à 15°.

(1) La pesanteur spécifique d'un corps ou sa densité est le rapport du poids au volume, ou bien la quantité de matière qu'il contient sous un volume donné. L'eau a servi de terme de comparaison pour les solides et les liquides. Ainsi :

1 litre d'eau pure pèse 1,000 grammes.
1 litre de moût pèse 1,115 grammes, plus ou moins.
1 litre de vin pèse 0,800 à 900 grammes.
1 litre d'or pèse 19,000 grammes.

Digitized by Google

Couvrira-t-on les cuves, ou en laissera-t-on le contenu exposé à l'action de l'air libre?

L'appareil Gervais, presque aussitôt abandonné que conçu, démontra qu'il n'augmentait pas sensiblement les quantités d'alcool, et il avait d'autres inconvénients que nous ne signalerons pas ici.

Puis ensuite on recommanda vivement un faux fond fixé aux deux tiers de la hauteur de la cuve par des traverses butées par des tasseaux. Ce fond, percé de trous nombreux, laisse encore un intervalle entre ses bords et ceux de la cuve, de manière à y ménager un passage aux produits liquides et gazeux de la fermentation. Il est destiné à maintenir le chapeau entre deux vins.

On a dit qu'avec cette disposition le chapeau n'était pas exposé au contact de l'air, qui pouvait en déterminer l'acétification, et que le vin en recevait une plus belle couleur.

M. de Vergnette blâme fortement ce système. « D'abord, dit-il, » les gaz passeront difficilement à travers le faux fond; lors de la » fermentation tumultueuse, ils exerceront une pression très forte » sur la partie inférieure de la cuve. Cette pression peut provo- » quer la rupture des cercles. Du reste, les gaz se dissolvent dans » le vin.

» Mais ce qu'il y a de plus grave dans ce procédé, c'est que par » un effet des produits gazeux sur les parties liquides du bain, » toutes les molécules du vin sont d'une manière continue portées » du bas en haut de la cuve, à travers la masse de raisin. Elles sont » donc sans cesse, et toutes sans exception et successivement mises » en contact avec l'air extérieur, et cela à une température de 30°. » Ainsi, dans le but de soustraire le chapeau à l'acétification, on a » exposé le vin à cette dégénérescence; mais on ne l'a pas cru, parce » que de petites quantités d'acide acétique se perçoivent moins à la » dégustation quand elles sont en dissolution dans le produit de » toute une cuve. .

» Un couvercle en bois léger, percé de trous, laissant quelque » intervalle entre ses bords et ceux de la cuve et appliqué sur le marc » immédiatement après l'encuvage, doit seul remplacer tous les » appareils de fermeture et de couvrement dont l'emploi ne peut » soutenir un examen approfondi, surtout quand il s'agit de nos » vins, qui doivent rester très peu de temps en contact avec leur » marc.

» Une autre manière de conduire la fermentation est celle des » vignerons qui, chaque matin, donnent le coup de pied au cha- » peau, et le donnent d'autant plus qu'il présente moins de fran-

Digitized by Google

» chise dans son goût. Il est certain qu'on rétablit ainsi le marc dans » toutes ses qualités en le plongeant dans la cuve; mais aussi les » principes viciés dont il est atteint, et qu'on a cru détruire, ont » été, par cette fausse mesure, mis en dissolution dans le vin. Ils » ne sont donc que dissimulés, et reparaîtront plus tard. »

M. de Vergnette continue, et dit :

« La seule méthode qui permette de soustraire certainement le » vin aux dégénérescences morbides du chapeau consiste à ne rien » changer, jusqu'au moment du foulage, à la disposition donnée » au marc de la cuve. Quand il est opportun de fouler, on enlève » soigneusement la partie supérieure du chapeau, sur une épaisseur » de 5 à 10 centimètres. De nombreux essais m'ont prouvé que les » mauvais goûts ne dépassaient pas cette profondeur, et que la cause » qui les produit vienne de l'action de l'air ou soit de nature ani- » male, comme j'ai lieu de le croire, il est de fait que le rejet de » quelques sapinées de marc desséché assure toujours la franchise » et la santé du vin. »

Voici, de notre côté, comment nous avons vu opérer chez un propriétaire des environs de Dijon, et les résultats ont été constamment très satisfaisants.

La cuve, convenablement remplie, est recouverte avec un couvercle en bois de chêne, composé de trois parties, chacune garnie de deux poignées pour en faciliter le service. Elle sont taillées de manière à laisser entre elles et les parois de la cuve 16 millimètres environ d'intervalle pour l'échappement des gaz. On charge de pierres ce couvercle à fur et à mesure de la fermentation, et assez pour faire plonger la rafle à deux ou trois travers de doigt près dans le moût.

Au moment de la fermentation tumultueuse, on décharge un peu le couvercle, afin que le moût ne se répande pas sur la superficie; on recharge ensuite pour que la rafle se trouve dans la même position. La température de la cuverie étant 18 ou 20°, nous avons vu la fermentation commencer au bout de quelques heures; elle devient homogène et s'accomplit promptement.

Durée de la fermentation.

La fermentation, avons-nous dit, commence dans la cuve dès que la température dépasse 15°; elle s'établit par centres d'action

Digitized by Google

irrégulièrement placés au milieu du marc; la température va toujours en augmentant et s'élève quelquefois jusqu'à 37°. Toutefois le moût pris sur les bords de la cuve présente jusqu'à la fin plus de densité et moins de chaleur que le moût du milieu; souvent on constate des différences de 6°. La transformation en alcool des principes sucrés du raisin pouvant s'achever dans le tonneau à une température peu élevée, il est certain qu'il est inutile de prolonger le contact du vin avec son marc pour arriver à une fermentation complète.

Coloration du vin.

La coloration du vin s'obtient par le cuvage. Insolubles dans l'eau, les matières colorantes deviennent solubles dans l'alcool. Quand le bain marque 3° au-dessous du gleuco-œnomètre, et que la température est à 30°, on se trouve, d'après de nombreuses expériences, dans les meilleures conditions possibles pour obtenir une teinte solide. Le foulage est alors très opportun; il exprime de la matière colorante des pellicules des raisins, et la fixe sur le vin. Selon M. de Vergnette, « le but du cuvage est alors atteint; il est » inutile de le prolonger, puisque, s'il existe encore dans le liquide » des portions de sucre non décomposées, elles peuvent, dans des » conditions très favorables, se terminer dans le tonneau. » En choisissant pour fouler le point de densité indiqué par M. de Vergnette (3° au-dessous de 0 du gleuco-œnomètre), on obtient dans la cuve une température plus élevée, et l'on se rapproche ainsi de ce qui se passe dans les années de qualité.

« En opérant ainsi, continue le même auteur, la fermentation fait » des progrès plus rapides, et on a constamment une réduction de » vingt-quatre heures sur la durée du travail. Quant au fouloir à » employer, l'introduction d'un ou de plusieurs hommes dans la » cuve est encore le moyen le plus simple, et celui qui donne les » résultats les plus complets. »

Le tannin se dissout dans le vin, probablement par l'action sur les substances végétales, à une température élevée, des acides contenus dans les substances en fermentation; mais, quelle que soit son origine, comme les liquides saturés perdent leurs principes fixes quand la chaleur de la dissolution diminue, on doit décuver quand le maximum d'effet est produit : *donc quand le thermomètre plongé dans la cuve commence à descendre.*

La coloration et le tannin obtenus, il est inutile et même dange-

Digitized by Google

reux de prolonger le séjour du vin dans la cuve ; car alors il pourrait arriver, à la suite de la fermentation alcoolique, que, par le contact du chapeau avec l'air et en présence de substances azotées contenues dans le raisin, une partie de l'alcool disparût, et à sa place on trouverait de l'ammoniaque, et enfin les produits d'un commencement de fermentation putride.

C'est une erreur de croire que les vins faibles et légers doivent rester plus longtemps que les autres dans la cuve ; on leur donnera au contraire plus de solidité en diminuant la durée de la cuvaison, car les matières sucrées sont d'autant plus promptement transformées en alcool qu'elles dominent moins dans le moût ; dès lors, l'effet du cuvage étant plus tôt terminé, le vin est aussi plus tôt exposé aux influences morbides du chapeau.

Décuvage.

La réunion d'observations bien faites pendant plusieurs années sur la fermentation d'une vendange provenant d'un même sol, fournirait sans doute des indications certaines sur le moment le plus propice au décuvage ; nous espérons pouvoir y arriver, mais il nous faut encore quelques années. Faute de ces renseignements, nous allons dire ce qu'on fait, et ce que, selon nous, il conviendrait de faire.

Ordinairement, il faudra décuver douze à vingt-quatre heures au plus après un foulage donné dans les conditions exposées ci-dessus ; mais il faudra avant tout s'assurer encore de l'état du chapeau, et rejeter la superficie si elle ne présentait pas toutes les conditions indiquées.

Généralement, les personnes qui se servent du gleuco-œnomètre attendent que le vin manque 1° sous 0, ou bien le 0 même ; mais le peu de certitude que donne cet instrument, d'un autre côté le peu d'habitude, disons-le franchement, l'aversion de la plupart des vignerons, et leur mépris pour tout ce qui sent la théorie, leur en a fait rejeter l'emploi ; il eût fallu, au reste, l'étudier.

Ils se contentent donc, pour prononcer sur une opération des plus délicates, de l'ensemble de certains caractères physiques que leur présente le vin, caractères que chacun juge et apprécie à sa manière, s'en rapportant à son tact particulier et à sa *grande habitude*.

Il faut que le vin s'éclaircisse rapidement, c'est-à-dire que le liquide se sépare en deux parties, et qu'il ait acquis un certain goût

Digitized by Google

de vinosité plus ou moins prononcé ; tout est donc dans le vague et l'incertitude, tout se réduit à une dégustation sur un liquide qui ne jouit pas de toutes ses qualités ; c'est, en un mot, une opération d'*experts-gourmets* (deux experts-gourmets peuvent-ils se regarder sans rire ?). Aussi, pour sortir de là sans rejeter absolument l'emploi du gleuco-œnomètre, nous conseillons l'emploi beaucoup plus simple, et surtout beaucoup plus sûr, des sphères à décuvage de notre savant et honorable collègue M. de Vergnette. Ce petit appareil, à la portée de tous par son prix, par sa simplicité, est infiniment supérieur au gleuco-œnomètre. L'individu qui ne sait pas lire, qui ne connaît pas la valeur des chiffres arabes ou autres, s'en servira tout aussi bien que le premier savant venu. Nous l'avons expérimenté nous-même, et l'avons fait expérimenter par des personnes d'un rigorisme reconnu, par un simple manœuvre ne sachant ni lire ni écrire ; les résultats, toujours satisfaisants, ont constamment été les mêmes. Nous conseillons donc à tous les propriétaires, dans leur propre intérêt, de s'en servir exclusivement. Pour tous les détails, nous renvoyons au rapport que nous en avons fait, rapport qui a été inséré dans les journaux du département, et reproduit par plusieurs de la capitale.

Enfin, que ce soit rationnellement ou empiriquement que le moment propice au décuvage soit déterminé, voici comment on doit opérer.

On emploiera le siphon en fer-blanc et à robinet pour le tirage du *surmoût*. L'entonnage se fera au moyen de *tinnes* et *bennes* portées par deux hommes. L'entonnage direct par un tube en fer-blanc n'a pas réussi à M. de Vergnette ; il laisse dans le vin de l'acide carbonique en dissolution, qui lui donne pendant quelque temps une saveur piquante et désagréable. Nous ne parlerons pas de l'ancienne méthode ; nous n'en parlerions que pour la proscrire.

Le surmoût obtenu, on porte sur le pressoir le marc, et on forme le *sac*. Cette opération se fait par plusieurs méthodes : nous ne les décrirons pas. La meilleure, selon nous, est l'emploi de *bières* en bois fort longues, au milieu desquelles les sapines glissent facilement sans qu'il y ait à craindre la moindre perte de vin. Enfin, le sac est soumis à la pression par un système de pressoir quelconque. Cette première opération de pression se nomme *abléger*, et le vin qui en provient se mêle ordinairement au surmoût.

Une heure après ce premier travail, on relève les pièces de bois qui recouvrent le marc, on coupe les parties latérales, qui sont remises sur la masse ; on remet tout en place, et on soumet de

Digitized by Google

nouveau le sac au pressurage. Le produit se nomme vin de première serrée.

A trois heures d'intervalle, on pratique encore deux autres pressions, qui donnent les vins de deuxième et troisième serrée. Nous ne parlerons pas du vin de presse, produit que le sac laisse écouler pendant la nuit. Ce vin est peu coloré, souvent éventé, et a une saveur très austère.

Le vin est, comme nous l'avons dit, porté dans les tonneaux au fur et à mesure qu'il est tiré de la cuve ou du sac. Le surmoût étant ordinairement les trois quarts du produit total, on laisse chaque futaille en vidange d'un quart, afin d'égaliser plus tard les qualités de chaque pièce au moyen de divers vins de presse.

On a donc obtenu quatre espèces de vin du tirage des cuves : 1° le surmoût ou vin de goutte ; 2° le vin d'*ablègement ;* 3° le vin de la première serrée ; 4° le vin des dernières serrées. Il y a généralement peu de différence entre les deux premières qualités ; on les réunit pour l'entonnage. Toutefois le surmoût est plus riche en alcool ; celui de la première serrée est moins spiritueux, plus acerbe, et surtout plus chargé de tartrate acide de potasse. Il est important qu'il soit réuni en proportion convenable au surmoût ; car les vins de *goutte* présentent, en vieillissant, plus de vinosité que les vins de presse. Ils sont aussi moins chargés de bouquet que ces derniers. Ce fait vient, du reste, confirmer pleinement notre théorie sur les bouquets ; car les vins du Midi, peu riches en acides libres, mais riches en alcool, manquent absolument de *bouquet ;* tandis que les vins du Rhin, si pauvres en alcool, mais si riches en acide, sont ceux qui sont les plus parfumés.

Nous ne parlerons pas des derniers vins de presse ; nous dirons seulement que c'est une erreur de les croire très riches en tannin ; car s'ils jouissaient de cette qualité, ils prendraient bien la colle, ce qui n'a pas lieu. Ils ne doivent leur âpreté qu'à la présence de l'huile des pepins qui ont subi une pression assez forte pour les écraser, et surtout au principe extractif qui les accompagne.

Quand les vins ont été entonnés, comme ils éprouvent encore dans le fût une fermentation assez vive, on est obligé d'attendre quelques jours avant de les bonder. On est dans l'usage de placer les vins nouveaux dans des celliers que l'on aère le plus possible, dans le but de les refroidir et de les voir s'éclaircir promptement. On doit, au contraire, tâcher de maintenir quelque temps dans le tonneau la température que les vins ont au sortir de la cuve. L'expérience a prouvé que les vins traités de la sorte étaient moins sujets à

Digitized by Google

éprouver le léger mouvement de travail qui se manifeste quelquefois pendant l'été suivant. On arrive à ce résultat en fermant toutes les ouvertures du cellier ou de la cave où sont déposés les vins nouveaux. La chaleur qu'ils apportent de la cuve est entretenue par la fermentation, qui s'achève dans les futailles et s'y conserve quelque temps. On présente le sceau sur la bonde dès le lendemain de l'entonnage; de cinq à huit jours après on peut sceller. On doit procéder dès le premier mois, tous les six jours au moins, au remplissage des vins nouveaux; car l'évaporation et l'absorption déterminent une assez grande déperdition des liquides, et, à la température qu'ils conservent, il serait imprudent de les laisser exposés au contact de l'air.

Nous voilà à peu près au terme de ce que nous avons cru utile d'extraire principalement du mémoire de M. de Vergnette, et de ce qui s'était dit au Congrès relativement à la vinification. Nous avons pensé qu'il était utile de le porter de suite à la connaissance du public, attendu l'époque à laquelle nous sommes arrivés, et l'impossibilité matérielle de livrer aux adhérents du Congrès le volume des actes actuellement sous presse. Avant d'aller plus loin, nous allons donner le résumé complet du travail de M. de Vergnette.

Résumé.

On peut conclure de tout ce qui vient d'être dit que les substances soumises au travail de la cuve sont composées d'un si grand nombre d'éléments chimiques et subissent une telle succession d'opérations diverses, qu'on ne doit pas s'étonner de trouver beaucoup de dissemblance dans les produits de la vinification des vins rouges au double point de vue de leur qualité et de la manière dont ils finissent. Il est donc de la plus haute importance de ramener les diverses phases du cuvage à une homogénéité qui soit basée sur des méthodes rationnelles et éclairées. C'est dans ce but que M. de Vergnette propose l'adoption des mesures suivantes :

On modifiera la construction des halles à pressoir de manière à les rendre moins froides qu'elles ne le sont aujourd'hui.

On foulera la vendange avant de la verser dans la cuve.

On renoncera à l'égrappage, la grappe étant utile au travail d'une bonne vinification.

On supprimera dans les cuves, soit les fermetures hermétiques conseillées par quelques œnologues, soit les fonds qui maintiennent le marc plongé dans le liquide.

Digitized by Google

La méthode adoptée par quelques vignerons, de plonger chaque matin le chapeau dans le moût, est très défectueuse. On doit en signaler les inconvénients.

On enlèvera soigneusement toute la surface du marc du chapeau avant de procéder au foulage et au décuvage.

Le contact du vin avec son marc et le chapeau pouvant, par la prolongation du cuvage, déterminer dans sa masse le principe d'un travail secondaire de nature putride, il est très important de décuver dès qu'on aura obtenu la coloration du vin soumis à la fermentation.

Dans ce but, on donnera le foulage à 3° au-dessous de 0 du gleuco-œnomètre; on tirera (décuvera) douze ou vingt-quatre heures au plus après cette opération.

Quand la température initiale de la cuverie ou du moût s'élèvera à 24°, il sera toujours possible, en dirigeant convenablement la fermentation, de décuver au bout de soixante-douze ou quatre-vingt-quatre heures au plus.

Moins les vins seront riches en matière sucrée, moins ils resteront de temps dans la cuve.

On entonnera dans des fûts neufs, l'action du bois neuf paraissant devoir introduire dans le vin un principe de conservation.

Le vin des dernières serrées ne devant point son âpreté à la présence du tannin, il est essentiel de le mettre de côté, puisqu'il est faible, qu'il a le goût d'évent, et possède en outre une saveur austère qui peut altérer la franchise de la cuvée.

Quand les vins seront entonnés, on leur conservera, autant que possible, pendant quelques jours, la température qu'ils ont au sortir de la cuve, mais cela seulement en les isolant des influences atmosphériques extérieures, et sans avoir recours à l'emploi d'une chaleur artificielle.

Vos lettres se terminent en me demandant des renseignements sur le sucrage des vins. Cette demande est insidieuse; car vous saviez, avant de m'écrire, que le Congrès, par une décision solennelle, en avait proscrit l'usage dans les vins de Bourgogne. Vous connaissez aussi mon opinion personnelle sur ce procédé, opinion que vous saviez être contraire, quant au fond, à la décision de cette réunion.

Je vous répondrai avec franchise et sans arrière-pensée, mais brièvement, car j'ai développé cette thèse dans un mémoire qui n'a pu être lu au Congrès, mais qui sera inséré, si toutefois la commission le juge convenable, dans les actes du Congrès.

Digitized by Google

Je blâme et j'ai toujours blâmé l'emploi du sucre dans les vins des grands crus de la Côte-d'Or. Cette opération, très rarement bien faite, a conduit à des mécomptes dont vous avez été les premières victimes. La science, en déterminant les proportions atomiques des corps qui jouent un rôle dans l'acte de la fermentation, n'a pu encore déterminer d'une manière synthétique ce qui se passe dans la formation du bouquet propre, non plus aux vins de Bourgogne, mais à chaque localité.

Vous savez, messieurs, que la réputation de nos vins réside principalement dans le bouquet, inimitable jusqu'à ce jour. La couleur est aussi très recherchée. Voilà des considérations sur lesquelles on n'a pas appuyé, et que jusqu'alors on n'a pas suffisamment étudiées : aussi doit-on, dans une opération aussi délicate que la fermentation, n'agir qu'avec la plus grande circonspection. Croyez-vous ne pas altérer ces qualités principales en ajoutant, sans connaissance de cause, une quantité arbitraire de sucre, c'est-à-dire d'alcool? N'avez-vous pas craint d'arriver à un point tel que tous les crus soient confondus, que toutes les qualités soient rapprochées d'un même type, et que dès lors aucune différence sensible n'existant dans vos produits, le consommateur ne renonce à en faire usage?

Dans la crainte de voir fermer les portes de l'étranger à vos vins si renommés, gardez donc vos grands crus purs de tout mélange dans les mauvaises années. Subissez les conséquences des intempéries, vous serez assez récompensés par la valeur de vos produits, qui auront acquis toutes les perfections qu'on y recherche.

Je ne puis ici vous développer toute la théorie de la fermentation, ou plutôt de la vinification artificielle; le temps et l'espace me manquent, mais nous y reviendrons plus tard.

Je vous dirai seulement que toutes les fois que nos vins ne contiennent pas huit à neuf pour cent d'alcool, il n'ont ni saveur, ni bouquet, ni garde; qu'à dix, et mieux à douze pour cent, ils ont saveur, bouquet et garde; qu'à quatorze ou quinze pour cent d'alcool, ce qui n'est arrivé naturellement que six ou sept fois dans quarante-cinq ans, nos vins ont une saveur très prononcée, peu de bouquet et une garde semi-séculaire; que, le temps faisant perdre à ces riches produits un à deux pour cent d'alcool, ils arrivent alors à la plus haute perfection.

Vous avez cru qu'il suffisait d'ajouter du sucre dans vos vins pour leur donner toutes les qualités qui pourraient leur manquer; mais vous ignoriez sans doute qu'en ajoutant du sucre de canne ou de betterave, vous changiez totalement la marche de la fermentation. Et d'abord, cette addition, l'avez-vous faite rationnelle-

Digitized by Google

ment...? Non... Vous mettez du sucre parce que vos voisins en mettent. Vous apprenez qu'un tel a l'intention d'ajouter 5 kilogr. par pièce de 228 litres, *vite* vous vous hâtez, dans un esprit de perfectionnement, d'en ajouter 10, 12 et quelquefois 15.

Vous ignoriez même que le sucre de canne ou de betterave, avant d'entrer en fermentation alcoolique, doit, par une suite d'actions chimiques, passer à l'état de sucre de raisin; enfin, que ce sucre exige le double de ferment pour être décomposé.

Que se passe-t-il dans vos mélanges irrationnels? Le ferment, en quantité insuffisante pour décomposer tout le sucre, laisse une partie de ce produit dans la liqueur sans être décomposé. Vous entonnez ce vin sans y remarquer aucun caractère particulier, aucun mouvement apparent.

Mais bientôt la matière colorante se décompose, l'albumine, non passée à l'état de ferment, acquiert la propriété de faire fermenter, et alors ces nouveaux éléments, mis en contact avec un principe sucré, produisent cette fermentation secondaire toujours funeste.

Le transport et le charroi déterminent promptement des accidents. A l'arrivée à la destination, vos vins sont ou en état complet de fermentation, ou en *bon état* apparent. Dans le premier cas, ils sont laissés pour compte; dans le second, votre commettant les reçoit: mais peu de temps après il subit les conséquences de votre imprévoyance, et vous voyez se fermer sur vous une porte ouverte souvent à tant de frais et de concessions.

Hâtez-vous donc, dans votre propre intérêt, de renoncer à ces méthodes vicieuses; rentrez dans la bonne voie, gardez vos produits, lorsqu'ils seront inférieurs, pour ce qu'ils sont, et tout le monde s'en trouvera bien. Cessez donc d'accuser la concurrence, les droits prohibitifs; faites bien, et, malgré toutes les entraves, vos produits, jouissant de leur antique et méritée réputation, s'écouleront comme devant.

Mais cessez aussi d'attaquer la science, cessez surtout de la traiter d'impuissante; elle ne vous a jamais trompés, vous seuls avez dépassé ses préceptes.

Pour en finir avec le sucre, je crois, avec le savant *Liebig*, qu'en ajoutant du sucre ou un principe sucré dans un moût de mauvaise qualité, c'est, *scientifiquement* parlant, une véritable amélioration qui n'implique sous aucun rapport l'idée de fraude; et, comme vous me demandez quelles sont donc les quantités de sucre que la science indique d'ajouter au moût, je vous dirai que dans les années où le moût ne donne au gleuco-œnomètre que 8 à 9 degrés, le vin qui en proviendra sera nécessairement peu spiri-

Digitized by Google

tueux et de fort mauvaise qualité. Il faut, mais pour les vins communs seulement, ajouter 1750 grammes de sucre de canne par degré de densité à obtenir; en d'autres termes, ajouter à un moût qui ne donne que 9° au gleuco-œnomètre, pour le porter à 12° et obtenir un vin généreux, 5,500 grammes de sucre par pièce de 228 litres.

En indiquant ce moyen, je dois donner aussi le procédé de reconnaître l'addition du sucre.

On s'assurera tous les ans du nombre de degrés du moût normal, c'est-à-dire dans lequel on n'aura pas ajouté de sucre; on en déduira la quantité d'alcool; on soumettra à la distillation, dans un appareil disposé pour cela, le vin à essayer. Cette opération dure vingt à vingt-cinq minutes, et donne toujours un résultat certain; un appareil serait disposé chez un expert, qui opérera de suite.

Digitized by Google

MÉMOIRE SUR LA TÉLÉGRAPHIE ÉLECTRIQUE.

(*Suite.*)

MÉMOIRE DE M. WHEATSTONE.

Description de plusieurs instruments et procédés nouveaux pour déterminer les constantes d'un circuit voltaïque.

I. Exposition.

Je me propose dans ce mémoire de rendre compte de divers instruments et procédés que j'ai inventés et employés depuis plusieurs années dans le but de rechercher les lois des courants électriques. L'objet pratique vers lequel mon attention a été principalement dirigée, et pour lequel ces instruments ont été originairement construits, était de déterminer les conditions les plus avantageuses à la production d'effets électriques à travers des circuits d'un grande étendue, afin de constater, au point de vue pratique, la possibilité de transmettre des signaux, au moyen de courants électriques, à des distances plus considérables qu'on ne l'avait tenté jusqu'alors.

Guidé par la théorie de Ohm, et à l'aide des courants que je vais décrire, j'ai complétement réussi dans cette entreprise. Mais l'usage des nouveaux instruments n'est pas limité à cet objet spécial ; j'ai la confiance qu'on les trouvera d'un grand secours dans toutes les recherches ayant rapport aux lois des courants électriques, et aux diverses applications pratiques que l'on voit se multiplier chaque jour de cet agent étonnant. Source énergique de lumière, de chaleur, d'action chimique, de puissance mécanique, il nous suffira de connaître les conditions dans lesquelles ses divers effets peuvent se manifester le plus économiquement et le plus énergiquement possible pour être en état de juger si les hautes espérances conçues de plusieurs côtés, au sujet de quelques unes de ces applications, sont fondées sur des prévisions raisonnables ou sur de fausses conjectures. La théorie dont nous sommes actuellement en possession suffit amplement à nous diriger sûrement dans cette recherche ; mais les expériences n'ont pas encore été assez multipliées pour nous mettre à même d'obtenir, sinon dans quelques cas peu nombreux, les valeurs numériques des constantes qui entrent dans divers cir-

Digitized by Google

cuits voltaïques; et, sans cette connaissance, il nous est impossible d'arriver à aucune conclusion exacte.

Lois de Ohm.

Les instruments et les procédés que je vais décrire étant tous fondés sur les principes établis par Ohm, dans sa théorie du circuit voltaïque, et cette belle et féconde théorie n'étant point encore généralement comprise et admise même de plusieurs personnes se livrant elles-mêmes à des recherches originales, j'oserais à peine espérer d'être compris dans les descriptions et explications que je vais donner, si je ne les faisais précéder d'un exposé succinct des principaux résultats qui en ont été déduits. On apercevra bien vite combien les idées claires de forces et de résistances électro-motrices, substituées aux notions vagues d'intensité et de quantité, qui ont si longtemps prévalu, nous mettent en état de donner des explications satisfaisantes de phénomènes très importants, dont les lois ont jusqu'à présent été enveloppées d'obscurité et de doute. A considérer les lois du circuit voltaïque du point de vue où nous ont placés les travaux de Ohm, il n'existe guère une seule branche des sciences expérimentales dans laquelle des phénomènes aussi nombreux et aussi variés soient exprimés par des formules d'une telle simplicité et d'une aussi grande généralité. Dans la plupart des sciences physiques, les faits d'observation et d'expérience ont marché d'un pas égal avec les principes généralisateurs de la théorie; seule, cette science les avait accumulés dans une prolifique abondance sans qu'aucune tentative heureuse eût été faite pour les exprimer mathématiquement. Mais ce progrès est maintenant heureusement effectué, et ce qui n'a été jusqu'à présent qu'une simple matière à des conjectures spéculatives se trouve transporté dans le domaine de la philosophie positive.

Par *force électro-motrice*, on entend la cause qui, dans un circuit, donne naissance, lorsqu'il est fermé, à un courant électrique, et, lorsqu'il ne l'est pas, à une tension *électroscopique*. Par *résistance*, on veut indiquer l'obstacle opposé au passage du courant électrique par les corps qu'il a à traverser; ce mot signifie l'inverse de ce qu'on appelle ordinairement leur pouvoir conducteur.

Lorsque la vitesse, dans une portion quelconque du circuit, est accrue ou diminuée, soit en faisant varier la force électro-motrice, soit par un changement dans la résistance de cette portion, la vitesse, dans toutes les autres parties du circuit, augmente ou diminue dans un degré correspondant; de sorte que, dans le même

Digitized by Google

temps donné, la même quantité d'électricité passe toujours par chaque section transversale du circuit.

La force du courant est directement proportionnelle à la somme des forces électro-motrices qui sont en activité dans le circuit, et inversement proportionnelle à la résistance totale de toutes ses parties ; ou, en d'autres mots, la force du courant est égale à la somme des forces électro-motrices divisées par la somme des résistances.

Représentons par F la force du courant, par E les forces électro-motrices, et par R les résistances : alors,

$$F = \frac{E}{R}.$$

La longueur d'un fil de cuivre d'une épaisseur donnée, dont la résistance égale la somme des résistances d'un circuit, est ce que Ohm appelle sa longueur réduite, expression que l'on trouvera souvent commode d'employer.

Si l'on augmente ou diminue proportionnellement les forces électro-motrices et la résistance d'un circuit, la force du courant demeure la même, ou :

$$\frac{E}{R} = \frac{nE}{nR};$$

d'où il suit qu'un seul élément voltaïque ou une batterie composée d'un nombre quelconque d'éléments exactement semblables produit le même effet, pourvu que l'on n'interpose dans le circuit aucune résistance additionnelle. De même, un élément thermo-électrique et un élément voltaïque produiront le même effet si la grande infériorité de force électro-motrice du premier est compensée par une diminution correspondante dans sa résistance. Dans un appareil thermo-électrique, la résistance est en général faible, parce que le circuit est entièrement métallique, tandis que, dans un élément voltaïque, la résistance du liquide est toujours considérable.

Toute résistance interposée diminue la force du courant: mais les effets en sont d'autant moindres qu'elle est plus petite proportionnellement aux autres courants du circuit. D'où il résulte que dans deux circuits produisant deux courants de force égale, si la même résistance est introduite, les forces des deux courants peuvent être affaiblies dans des proportions très différentes. Un seul élément voltaïque $\frac{E}{R}$, et une série composée d'un nombre quelconque de pareils éléments $\frac{nE}{nR}$, forment des circuits dans lesquels les cou-

Digitized by Google

rants ont la même force ; mais les résultats obtenus seront très différents suivant que la résistance ajoutée est faible ou considérable, comparée aux résistances primitives des circuits. Si elle est faible, les effets des deux circuits resteront sensiblement les mêmes ; mais si elle est considérable, la résistance qui affaiblit grandement le courant dans le circuit d'un seul élément ne produit qu'un affaiblissement insignifiant dans celui de la série. Ce fait explique la nécessité d'employer une série pour vaincre de grandes résistances. Les mêmes remarques s'appliquent à la comparaison d'un circuit thermo-électrique avec un circuit voltaïque.

La formule suivante est l'expression générale de la force du courant dans un circuit voltaïque complété par un fil conjonctif, les plaques métalliques des éléments voltaïques étant parallèles les unes aux autres et d'égale grandeur :

$$F = \frac{nE}{\frac{nRD}{S} + \frac{rl'}{s}}$$

F est la force du courant, E la force électro-motrice d'un seul élément, n le nombre des éléments, R la résistance spécifique du liquide, D l'épaisseur de la couche liquide ou la distance des plaques, S la section des plaques en contact avec le liquide, r la résistance spécifique du fil métallique conjonctif, l sa longueur, s sa section.

Traduisant dans sa langue ordinaire, nous avons les lois suivantes : la force électro-motrice d'un circuit voltaïque varie avec le nombre des éléments et la nature des métaux et des liquides qui constituent chaque élément, mais ne dépend en aucune façon des dimensions d'aucune de leurs parties.

La résistance de chaque élément est directement proportionnelle à la distance où se trouvent les plaques l'une de l'autre dans le liquide et à la distance spécifique de ce liquide, et inversement proportionnelle à la surface des plaques en contact avec lui.

La résistance du fil conjonctif du circuit est inversement proportionnelle à sa section.

Les limites de ce mémoire ne me permettent pas de m'arrêter plus longtemps aux conséquences de la théorie du circuit électrique de Ohm ; je suis obligé de renvoyer pour de plus amples développements à l'ouvrage de l'auteur : *Die galvanische kette mathematisch bearbeitet*, Berlin, 1827 ; à ses divers autres mémoires publiés dans le *Jahrbuch der Physik* de Schweigger, et aux applications plus

Digitized by Google

récentes de la théorie faite par Fechner, Lenz, Jacobi, Poggendorff, Pouillet, etc.

Il est cependant une classe de considérations qu'il m'est indispensable d'exposer, parce que sur elles sont fondés plusieurs des instruments et des procédés que j'aurai occasion de mentionner dans la suite ; je fais allusion aux lois de distribution du courant électrique dans les diverses parties du circuit, lorsqu'on juxtapose un conducteur latéral pour dériver une portion du courant d'une étendue limitée de ce même circuit.

Représentons par λ la longueur réduite de la portion du circuit d'où le courant est partiellement dérivé, par λ' celle du fil de déviation, et par L celle de la partie non divisée du circuit. On peut démontrer que la force du courant, dans chacun des conducteurs adjacents λ et λ', est en raison inverse de leurs longueurs réduites, et que la longueur réduite d'un seul fil métallique qui, substitué aux deux, n'altérerait pas la force du courant, est :

$$\frac{\lambda\lambda'}{\lambda+\lambda'},$$

que nous représenterons par Δ.

La force du courant dans le circuit primitif, avant l'introduction du fil métallique qui le bifurque, se trouvera donc exprimée ainsi :

$$F=\frac{E}{L+\lambda},$$

et celle du courant dans les trois proportions différentes du circuit altéré, représentée par les expressions suivantes :

Dans la portion principale, ou non divisée L :

$$F=\frac{E}{L+\Delta}=\frac{E(\lambda+\lambda')}{L(\lambda=\lambda')+\lambda\lambda'}.$$

Dans la portion d'où le courant a été partiellement dérivé λ :

$$F=\frac{E}{L+\Delta}\cdot\frac{\Delta}{\lambda}=\frac{E\lambda'}{L(\lambda+\lambda')+\lambda\lambda'}.$$

Dans la portion qui détourne une partie du courant, ou λ' :

$$F=\frac{E}{L+\Delta}\cdot\frac{\Delta}{\lambda'}=\frac{E\lambda}{L(\lambda+\lambda')+\lambda\lambda'}.$$

Digitized by Google

III. Terminologie.

Rarement un progrès réel se trouve effectué dans une théorie scientifique sans exiger dans sa terminologie un changement correspondant. Maintenant qu'il est prouvé, au-delà de toute espèce de doute, que les diverses sources d'une action électrique continue ne diffèrent entre elles que par la somme de leurs forces électromotrices modifiées par la résistance du circuit dont elles font partie, il devient important, pour donner de la précision aux vérités que nous exposerons, et pour nous soustraire aux circonlocutions autrement inévitables, d'adopter, pour exprimer la source d'un courant, des termes généraux, sans aucun rapport au mode particulier de sa production; j'emploierai donc le mot *rhéomoteur* pour désigner tout appareil qui donne naissance à un courant électrique, que ce soit un élément voltaïque ou une batterie voltaïque, un élément thermo-électrique ou une batterie thermo-électrique, ou enfin toute autre source quelconque d'un courant électrique. En parlant d'un seul élément, je l'appellerai un *élément rhéomoteur*, et je donnerai le nom de *série rhéomotrice* à ce que l'on nomme habituellement une pile ou une batterie voltaïque ou thermo-électrique. Je me servirai encore des expressions ordinaires lorsque j'aurai à parler des sources spéciales de production des courants électriques; mais lorsque je me sers des termes généraux, on doit les entendre comme s'appliquant indifféremment à toutes ces sources.

Le besoin d'un terme général pour désigner un instrument propre à mesurer la force d'un courant éléctrique indépendant de sa construction particulière a été longtemps senti. J'emploierai dans ce but le mot *rhéomètre*, tout en continuant à me servir parfois de ceux de galvanomètre, voltamètre, etc., pour distinguer les instruments particuliers auxquels ces noms ont été donnés, quoique peut-être les termes de *rhéomètre galvanique*, chimique, calorifique, etc., leur seraient mieux appropriés.

C'est peut-être ici le lieu d'expliquer un petit nombre de termes que j'ai souvent l'occasion d'employer, quoique ce ne soit pas dans le cours de ce mémoire. Par *rhéotome*, je désigne un instrument qui interrompt périodiquement un courant, et par *rhéotrope* un instrument qui le renverse alternativement. Un *rhéoscope* est un instrument pour constater simplement l'existence d'un courant électrique. Le mot *rhéostat* sera expliqué plus loin. Je n'ai point introduit ces termes, qui seront très commodes, et qui nous mettront en état d'exposer plus clairement des propositions générales, sans avoir

Digitized by Google

pour moi de bonnes autorités. Le mot *rhéophore* était employé par Ampère pour désigner le fil conjonctif d'un appareil voltaïque, comme portant ou transmettant le courant; et le mot *rhéomètre*, proposé pour la première fois par M. Péclet comme synonyme de galvanomètre, a été généralement adopté par les auteurs français qui ont écrit sur la physique.

IV. Méthodes.

La méthode que je vais exposer pour déterminer les constantes dans un circuit rhéophorique est essentiellement celle adoptée par Fechner, Lenz, Pouillet, etc., dans leurs vérifications expérimentales de la théorie de Ohm.

On détermine la résistance d'un circuit en observant la force du courant, d'abord sans aucune résistance additionnelle interposée dans le circuit, puis après avoir ajouté une résistance connue. Alors :

$$F = \frac{E}{R}, \text{ et } F' = \frac{E}{R + r'},$$

d'où :

$$\frac{F}{F} = \frac{R + r}{R},$$

équation d'où l'on déduit facilement la valeur de R, toutes les autres quantités qui y entrent étant connues :

$$R = \frac{F'}{F - F'} r.$$

La force électro-motrice d'un circuit s'obtient en multipliant la force du courant par la résistance totale ; car, puisque

$$E = \frac{E}{R'}, \text{ on a } E = FR.$$

Le principe de cette méthode est extrêmement simple; mais la difficulté de déterminer immédiatement la force d'un courant au moyen d'un galvanomètre est un obstacle à son emploi général. Fechner (1) mesurait la force du courant par le nombre d'oscillations de l'aiguille placée à angle droit avec la direction des circon-

(1) Massbestimmungen uber die galvanisch kette. Leipsick, 1831, p. 5.

Digitized by Google

volutions du fil, opération très fastidieuse ; d'autres ont employé les déviations de l'aiguille, les degrés correspondants de force ayant été préalablement déterminés par quelque procédé particulier, ou déduits de quelque règle dépendant de la construction particulière de l'instrument. Une autre objection contre l'emploi d'un galvanomètre pour mesurer la force d'un courant naît des changements qui ont souvent lieu dans l'intensité magnétique de l'aiguille, surtout lorsqu'elle a été soumise à l'action d'un courant trop fort.

Le principe de ma méthode consiste à employer, au lieu de résistances constantes, des résistances variables, ramenant par là à l'égalité les courants dans les circuits comparés, et concluant du total de la résistance introduite ou supprimée pour passer d'une déviation de l'aiguille à une autre les valeurs des forces électro-motrices et des résistances du circuit, selon les conditions particulières de l'expérience. Cette méthode n'exige aucune connaissance des forces correspondantes aux différentes déviations de l'aiguille.

Pour appliquer ce principe, il est nécessaire d'avoir un moyen de varier la résistance interposée, de manière qu'elle change graduellement dans des limites voulues quelconques. Pour y parvenir, j'ai inventé deux instruments : l'un destiné aux circuits dont la résistance est considérable, l'autre pour ceux dans lesquels elle se trouve faible (1).

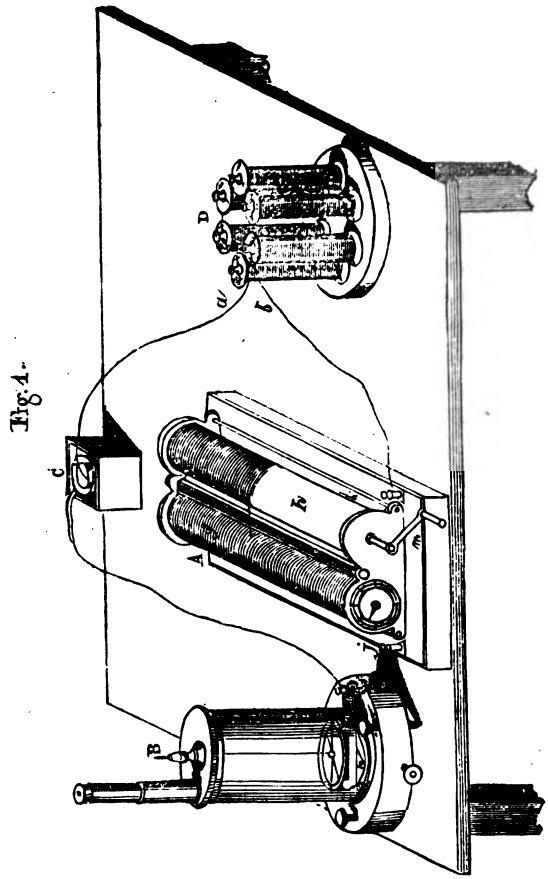
V. Rhéostat.

Le premier instrument est représenté fig. 1. *g* est un cylindre de bois, *h* un cylindre de laiton, tous deux du même diamètre, et ayant leurs axes parallèles. Sur le cylindre de bois est entaillée une rainure en hélice, et à l'une de ses extrémités est fixé un anneau de cuivre auquel est attaché l'un des bouts d'un long fil métallique

(1) Ici l'auteur a placé une note où il établit par ses explications et la déclaration de M. Jacobi, qu'il ne pouvait avoir, lorsqu'il créa ces deux instruments, aucune connaissance de celui du même genre inventé par ce dernier et fondé sur le même principe, quoique différent dans sa construction. Du reste, M. Jacobi n'en avait fait usage que pour régulariser la force des courants, et il n'employa la même méthode de détermination des constantes dans un circuit voltaïque qu'après qu'elle lui eut été communiquée par l'auteur dans un voyage qu'il fit en Angleterre. Les mémoires contenant les résultats de ses investigations furent réimprimés dans les *Annales de Poggendorff*, et la note répond aussi à une réclamation de priorité dans l'emploi de la méthode faite à cette occasion par le savant éditeur.

Digitized by Google

d'un très petit diamètre. Ce fil, lorsqu'il est enroulé autour du cylindre de bois, remplit toute la rainure, et est fixé par son autre



bout à l'extrémité opposée du cylindre de cuivre. Deux ressorts, *j* et *k*, pressant, l'un contre l'anneau de cuivre du cylindre de bois, l'autre contre l'extrémité du cylindre de cuivre *h*, au moyen de deux vis de jonction, peuvent être mis en communication avec les fils métalliques du circuit. La manivelle mobile *m* sert à faire tourner les cylindres sur leurs axes. Lorsqu'elle est placée sur le cylindre *h* et tournée de gauche à droite, le fil métallique se déroule de dessus le cylindre de bois, et s'enroule sur le cylindre de cuivre ;

Digitized by Google

mais lorsqu'on l'adapte au cylindre *g*, et qu'on la tourne de droite à gauche, le contraire a lieu. Les circonvolutions sur le cylindre de bois étant isolées et tenues séparées l'une de l'autre par la rainure, le courant suit la longueur entière du fil enroulé sur ce cylindre; mais les circonvolutions sur le cylindre de cuivre n'étant pas isolées, le courant passe immédiatement du point du fil en contact avec le cylindre au ressort *k*. La partie efficace de la longueur du fil métallique se réduit donc à la portion variable enroulée sur le cylindre de bois.

Dans l'instrument que j'emploie ordinairement, les cylindres ont 6 pouces anglais de longueur et un pouce et demi de diamètre; le filet de la vis est de 1/40 de pouce, et le fil, qui est de laiton, a 1/100 de pouce de diamètre. Je fais usage d'un fil très mince et d'un métal mauvais conducteur, afin de pouvoir introduire une plus grande résistance dans le circuit.

Il y a une échelle placée pour mesurer le nombre de circonvolutions déroulées, et pour donner les fractions de circonvolution; un index, fixé à l'axe de l'un des cylindres, parcourt les divisions d'un cercle gradué.

Comme le principal usage de cet instrument est d'ajuster ou régler le circuit de manière à obtenir un degré de force constant, je lui ai donné le nom de *rhéostat*.

La figure 1 montre la disposition du circuit lorsqu'il est préparé par une expérience. B est un galvanomètre très sensible à l'aiguille astatique, portant un microscope pour lire les divisions du cercle. Ce qui facilite grandement les opérations, c'est le rhéomoteur.

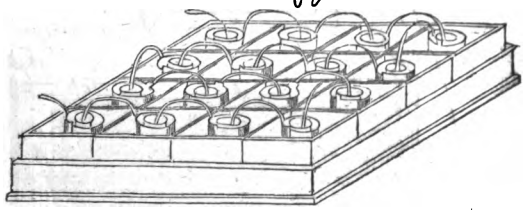
J'ai besoin de faire ici une digression d'un instant pour décrire l'élément voltaïque que j'ai employé dans la plupart de mes recherches rhéométriques, et que j'ai reconnu très constant dans son action et commode pour les manipulations. Il est complétement inutile de faire usage d'éléments de grande dimension dans de telles investigations; car lorsqu'on introduit des résistances considérables dans les circuits, ce qui arrive le plus fréquemment, ils ne produisent pas sensiblement des effets plus grands que des éléments plus petits, et dans tous les cas, les mesures peuvent se déterminer aussi exactement avec de petits éléments qu'avec des grands.

L'élément voltaïque C consiste en un petit vase carré de porcelaine vernie, dont les faces latérales ont 2 pouces anglais de long et un pouce et demi de hauteur, au centre duquel est placé un petit cylindre poreux, de terre cuite ou de bois, rempli d'un amalgame liquide de zinc, l'espace entre ces deux vases étant oc-

Digitized by Google

cupé par une solution de sulfate de cuivre. Dans cette solution se trouve placée une bande d'une feuille mince de cuivre, pliée en long sur elle-même, parallèlement au cylindre, et du bord de laquelle on a découpé une petite lisière qui y reste adhérente, et a été retournée pour qu'on pût y attacher le fil métallique du circuit, ou la plonger dans l'amalgame d'un autre élément semblable. La fig. 3 représente plusieurs éléments ainsi construits, combinés

fig. 3.



pour former une série. On doit voir qu'en principe ce n'est là qu'une légère modification de la batterie constante du professeur Daniell, l'amalgame liquide de zinc étant employé comme dans la première expérience de M. Kemp, au lieu de barres ou de plaques de zinc amalgamé, et la solution acide ayant été mise de côté. Cet arrangement, outre qu'il est très constant dans son action, est extrêmement économique et facile à manipuler. On peut substituer au cuivre un métal négatif quelconque, pourvu que le liquide interposé soit une solution d'un sel de ce métal.

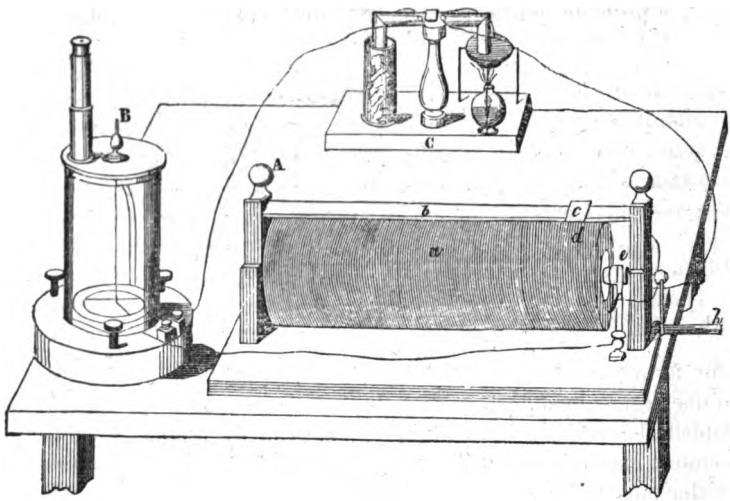
VI. Emploi et modifications diverses du rhéostat.

Le rhéostat que j'emploie pour des circuits dans lesquels la résistance est comparativement faible est représentée par la fig. 2. *a* est un cylindre de bois bien sec, sur la surface duquel une rainure est creusée en hélice; un gros fil de cuivre est enroulé autour du cylindre, occupant la rainure et formant comme le filet d'une vis. Immédiatement au-dessus du cylindre, et parallèlement à son axe, est placée une barre triangulaire *b*, portant un curseur *c*; à ce curseur est adapté un ressort *d* qui presse constamment contre les spires du fil de cuivre, cédant à toutes les petites inégalités. L'un des bouts de l'hélice métallique est attaché à un anneau de laiton *e*, contre lequel presse un ressort *f* qui est en communication, au moyen d'une vis de jonction, avec l'une des ex-

Digitized by Google

trémités du circuit ; l'autre extrémité du circuit est retenue par une vis semblable, se trouvant en connexion métallique avec la barre triangulaire de métal. En tournant la manivelle *h*, le cylindre se

Fig. 2.



meut sur son axe dans l'une ou l'autre direction, et le curseur *c*, guidé par le fil de cuivre, glisse le long de la barre, avançant ou reculant suivant que le cylindre tourne à droite ou à gauche ; le curseur venant à se mettre en contact avec un point différent du fil de cuivre, une résistance différente est introduite dans le circuit, occasionnée par la seule portion du fil comprise entre le curseur et le bout qui est en communication avec le ressort *f*. Le cylindre de l'instrument que j'ai construit a 10 pouces et demi anglais de longueur, et 3 pouces un quart de diamètre, et fait 108 circonvolutions autour du cylindre. Les dimensions de l'instrument, la grosseur, la longueur et la matière du fil metallique peuvent être variées selon les limites de la résistance variable qu'on désire introduire dans le circuit, et le degré d'exactitude avec lequel il est nécessaire de mesurer ces variations.

La fig. 2 représente la disposition d'un circuit thermo-électrique dans lequel cet instrument a été interposé. C'est l'élément thermo-électrique ; B, le galvanomètre, qui, dans ce cas-ci, ne doit point porter de nombreuses circonvolutions d'un fil métallique mince,

Digitized by Google

comme dans l'arrangement précédent, car on introduirait par là une trop grande résistance dans le circuit, mais doit consister en une seule plaque épaisse, ou un gros fil métallique faisant un seul tour. Je pense même qu'il serait préférable d'adopter la méthode qui sera décrite § XV, de détourner une portion du courant du fil d'un galvonomètre sensible. Tout rhéomoteur dans lequel la résistance est faible peut être employé conjointement avec cette forme du rhéostat, au lieu de l'élément thermo-électrique décrit.

Le rhéostat particulièrement, sous la dernière forme que nous venons de décrire, peut être utilement employé comme régulateur d'un courant électrique pour maintenir exactement le même degré de force pendant un temps quelconque voulu, ou pour le changer dans toute proportion exigée. Interposé dans le circuit d'une machine thermo-électrique, quelques variations qu'éprouve le rhéomoteur dans son énergie, la même vitesse peut être constamment rendue au courant en tournant le cylindre du régulateur à gauche ou à droite, suivant qu'elle augmente ou diminue. De même, toute autre vitesse, dans des limites données, peut être obtenue en ajustant convenablement le rhéostat. Puisque la consommation des matières employées pour une batterie voltaïque dans laquelle il n'existe point d'action locale est inversement proportionnelle à la résistance du circuit, cette méthode d'altérer la vitesse a un avantage que ne possède aucune autre; la force affective est toujours strictement proportionnelle à la quantité de matières consumées à produire la puissance, point qui serait par la suite d'une très grande importance si de nouveaux perfectionnements parvenaient jamais à tirer d'une machine électro-magnétique une source avantageuse de puissance mécanique.

Dans les opérations de l'électrotypie, l'avantage de se servir du rhéostat est évident. En en variant la position de temps en temps, de manière à tenir l'aiguille d'un galvanomètre sur le même point, on peut maintenir un courant au degré quelconque d'énergie voulue, pendant un temps quelconque, sans aucun accroissement ou diminution notable; et, comme la nature du dépôt, lorsque la solution dont on l'obtient reste la même, ne varie qu'avec la force du courant et la grandeur de la surface sur laquelle le métal est réduit, lorsqu'on a une fois obtenu un bon effet, on peut, sans difficulté et avec certitude, reproduire les mêmes circonstances et éliminer complétement les chances du hasard.

Cet avantage est donc, je le répète, évident dans les opérations de l'électrotypie, de l'électrodorure, et dans la production des

Digitized by Google

couleurs de Nobili. Mais ce n'est point ici le lieu de s'étendre sur ce sujet.

VII. Unité de mesure de la résistance.

Il est de la plus haute importance d'avoir, pour mesurer les résistances, un terme de comparaison exact et que l'on puisse aisément reproduire. On pourrait se servir, pour cet effet, d'un fil de cuivre d'une longueur et d'un diamètre donnés; mais, comme de très petites différences de diamètre sont accompagnées de différences considérables dans les résistances des fils métalliques, il convient mieux de prendre pour unité de résistance un fil métallique d'une longueur et d'un poids donnés, ce qui permet de déterminer très exactement de faibles différences. Je prendrai donc, dans toutes mes expériences, pour unité de résistance, un fil de cuivre de 1 pied anglais de long (1), et pesant 100 grains (*poids anglais*). Le diamètre de ce fil est les 0,071 d'un pouce anglais, et il est intermédiaire aux numéros désignés dans le commerce, à Londres, comme du quinze et du seize.

VIII. Bobines de résistance.

Il est souvent nécessaire de mesurer des résistances beaucoup trop grandes pour qu'on puisse y parvenir au moyen du rhéostat, quoique la longueur réduite de son fil métallique soit considérable. Je puis, par exemple, désirer connaître la résistance du fil des électro-aimants de mon appareil télégraphique, qui a souvent plusieurs centaines de mètres de longueur, ou celle que présente une très longue ligne télégraphique, ou la résistance d'une certaine étendue d'un liquide mauvais conducteur. Dans tous ces cas, et dans une foule d'autres, j'emploie un autre instrument qui me met en état d'interposer dans le circuit des résistances en quantités quelconques, et d'obtenir cependant, par l'adjonction qui lui sert comme d'un régulateur qui le complète et le perfectionne, un degré d'exactitude aussi complet qu'on le désire. Cet instrument est représenté fig. 1, D; il consiste en six bobines autour de chacune desquelles s'enroule un fil de cuivre très fin, recouvert de soie et d'un diamètre de 1/200 de pouce; deux de ces fils ont 50 pieds anglais de long, les autres ont respectivement 100, 200, 400, 800 pieds. Les deux bouts de chaque fil sont attachés à des fils métalliques courts,

(1) Le pied anglais vaut $0^{m},304$; 100 grains valent $5^{gr},9$.

Digitized by Google

et d'un fort diamètre, fixés aux faces supérieures des cylindres et servant à réunir tous les fils en une longueur continue. Les deux fils métalliques *a*, *b*, forment les extrémités de ces fusées, qui les réunissent en circuit. Sur la face supérieure de chaque cylindre est un ressort double de laiton mobile autour d'un centre, de sorte que ses extrémités puissent poser à volonté, ou sur les bouts des gros fils qui servent à réunir toutes les bobines, ou en être écartées et ne poser que sur le bois. Dans la dernière position, le courant du circuit est obligé de suivre les circonvolutions de la bobine; mais dans la première position, le courant suit le ressort et soustrait du circuit la résistance entière de la bobine. Quand tous les ressorts posent sur les gros fils métalliques, la résistance de toute la série des cylindres est supprimée; mais, en tournant les ressorts de manière à introduire différentes bobines dans le circuit, on peut y faire entrer tout multiple de 50 pieds jusqu'à 1600.

Comme on ne peut pas rigoureusement compter sur la mesure exacte de ces grandes longueurs de fil métallique, il est bon de constater le nombre d'unités de résistance de chaque fil enroulé, ce qui, à l'aide du rhéostat, peut aisément s'effectuer. J'ai trouvé que la résistance entière de 1600 pieds était équivalente à 218880 unités de résistance, ou pieds du fil métallique pris pour terme de comparaison. J'emploie, toutefois, une série auxiliaire de fils enroulés, combinés de la même manière que les précédents, consistant en six bobines du même fil métallique, chacune de 500 verges de long. La longueur réduite de cette série a plus de 233 milles du fil pris pour terme de comparaison. En la combinant avec la précédente, je puis mesurer des distances égales à 274 milles et demi (1).

IX. Évaluation de la résistance.

Lorsqu'un élément parfaitement constant, un galvanomètre et un rhéostat, sont placés dans un circuit, comme on le voit fig. 1, on peut constater la résistance de tout corps interposé de la manière suivante : observez le point sur lequel se tient l'aiguille; retirez alors du circuit le corps dont la résistance doit être mesurée, et, au moyen du rhéostat, ajoutez une longueur de fil suffisante pour ramener l'aiguille au même point. Le nombre d'unités de comparaison correspondant à cette longueur ajoutée sera la mesure cherchée.

(1) La verge anglaise vaut environ 1 mètre français; le mille vaut environ 8/5 de kilomètre.

Digitized by Google

Il est important de déterminer la résistance du fil métallique du galvanomètre employé dans les expériences; pour effectuer cette détermination par la méthode ci-dessus, il serait nécessaire d'avoir un galvanomètre auxiliaire; mais lorsqu'on n'a pas sous la main un second galvanomètre, on peut avoir recours au procédé suivant : prenez deux éléments rhéomoteurs exactement égaux, et pour la force électro-motrice et pour la résistance; placez-en un dans le circuit, fig. 1; observez soigneusement la déviation de l'aiguille; interposez ensuite l'autre élément, et ramenez l'aiguille au même point par le moyen du rhéostat. La longueur réduite du fil déroulé λ sera la mesure de la résistance du fil du galvanomètre g, plus celle des fils qui établissent la communication r; retranchez r de λ, la résistance de g sera déterminée :

$$\frac{E}{R+r+g}=\frac{2E}{2R+r+g+\lambda'}$$

d'où :

$$g=\lambda-r.$$

La résistance du fil métallique d'un galvanomètre, ou toute autre résistance interposée, peut se constater encore plus exactement au moyen des instruments qui seront décrits § XVI.

X. Procédé pour déterminer la somme des forces électro-motrices d'un circuit voltaïque.

Le rhéostat fournit un moyen commode de constater la somme des forces électro-motrices en activité dans un circuit voltaïque, sans avoir besoin pour cela de l'aide d'un rhéomètre gradué pour indiquer des forces proportionnelles, ou d'avoir recours au procédé fastidieux de compter les oscillations d'une aiguille, employé par Fechner dans ses investigations. Il sera d'une grande importance pour les progrès futurs de l'électro-chimie d'épargner le temps et la peine dans cette opération; car il reste un très grand nombre d'expériences de ce genre à faire, et, de plus, les fluctuations dans les forces électro-motrices de plusieurs circuits, dues à des actions chimiques ou autres, enlèvent toute espèce de valeur à des observations résultant d'expériences qui exigent un temps considérable.

Le principe sur lequel s'appuie mon procédé est celui-ci : dans deux circuits produisant des effets rhéométriques égaux, la somme des forces électro-motrices divisée par la somme des résistances est une quantité constante, c'est-à-dire :

Digitized by Google

$$\frac{E}{R} = \frac{nE}{nR}.$$

Si E et R croissent ou décroissent proportionnellement, F restera évidemment invariable. Connaissant donc le rapport des résistances dans deux circuits produisant le même effet, nous sommes en état d'en conclure immédiatement celui des forces électro motrices. Cependant, comme il est difficile dans plusieurs cas de déterminer la résistance totale, se composant des résistances partielles du rhéomoteur même, du galvanomètre, du rhéostat, etc., j'ai recours au procédé suivant, qui est très simple. Augmentant la résistance du premier circuit d'une quantité connue r, l'expression devient

$$\frac{E}{R + r}.$$

Afin de rendre l'effet dans le second circuit égal à celui-ci, il est évident que la résistance ajoutée doit être multipliée par le même facteur que celui qui multiplie les forces électro-motrices et les anciennes résistances, car :

$$\frac{E}{R + r} = \frac{nE}{nR + nr}.$$

Le rapport des longueurs des résistances ajoutées r et nr, qui est connu immédiatement, donne donc celui des forces électro-motrices.

Dans l'expérience, je procède ainsi : j'interpose le rhéostat et le galvanomètre dans le circuit, et ensuite, au moyen du premier de ces instruments, assisté s'il est nécessaire des cylindres de résistance, j'ajoute une résistance suffisante pour amener l'aiguille exacment à 45° ; je constate ensuite la longueur de fil qu'il faut dérouler de dessus le cylindre de laiton du régulateur pour réduire la déviation de l'aiguille à 40°. Le nombre des tours donne la mesure de la force électro-motrice, le nombre correspondant, lorsque le rhéomoteur est l'élément pris pour terme de comparaison, ayant été préalablement déterminé.

XI. Mesure de diverses forces électro-motrices.

Je joins ici quelques mesures de forces électro-motrices obtenues par le procédé que je viens de décrire.

1. Trois éléments de différentes grandeurs, composés de cuivre,

Digitized by Google

d'une solution de sulfate de cuivre et d'un amalgame liquide de zinc, furent successivement placés dans le circuit. Le nombre de tours exigé pour ramener l'aiguille de 45 à 40° fut :

Le petit élément décrit § V,	30 tours.
Cylindre de cuivre de 3 1/2 pouces anglais de haut et de 2 1/2 de diamètre,	30
Cylindre de cuivre de 6 pouces de haut et de 3 1/2 de diamètre,	30

D'où il suit que, conformément à la théorie, la grandeur d'un élément n'apporte aucune différence dans sa force électro-motrice.

2. Cinq petits éléments de cuivre et d'amalgame de zinc furent chargés respectivement avec les cinq solutions suivantes de cuivre : le sulfate, le sulfate ammoniacal, l'acétate, le perchlorure et le nitrate. Quoique la force du courant produite par chaque élément séparément différât beaucoup de l'un à l'autre, en raison de la conductibilité différente des solutions, cependant, à l'exception du nitrate, toutes exigèrent le même nombre de tours indiquant des forces électro-motrices égales ; le nitrate présenta des fluctuations entre 23 et 29°, occasionnées probablement par quelque action perturbatrice de l'acide nitrique sur le mercure de l'amalgame.

3. On mesura les forces électro-motrices d'un circuit dans lequel 1, 2, 3, 4, 5 éléments semblables furent successivement placés :

1 élément exige	30 tours.
2 —	61
3 —	91
4 —	120
5 —	150

La force électro-motrice d'un circuit est donc, comme la théorie l'indique, proportionnelle au nombre d'éléments semblables arrangés en série dont se compose son rhéomoteur.

4. Les expériences suivantes furent faites dans le but de déterminer la mesure de la force électro-motrice contraire qui s'établit dans un circuit lorsqu'on y interpose un voltamètre ou appareil de décomposition. Le liquide en contact avec les électrodes de platine était de l'acide sulfurique étendu. La mesure cherchée s'obtient en retranchant le nombre actuel de tours de celui qui correspondait à la force électro-motrice du circuit avant qu'on y eût interposé l'appareil de décomposition.

Digitized by Google

			Force élect.-motrice contraire.
3 éléments avec l'appar. de décomp.,		21 tours.	90— 21=69
4	—	— 50	120— 50=70
5	—	— 79	150— 79=71
6	—	— 109	180—109=71
		Moyenne	70

La force électro-motrice contraire peut dans certains cas être regardée comme constante et comme étant à celle d'un seul des éléments pris pour terme de comparaison comme 7 : 3. On voit aisément par là comment il se fait qu'il soit nécessaire d'employer trois de ces éléments pour décomposer l'eau dans un appareil portant des électrodes de platine d'une certaine dimension et chargée d'acide sulfurique étendu. La grandeur de cette force contraire varie avec les différents liquides et suivant la nature des électrodes employés. Comme mon objet actuel n'est point d'approfondir ce sujet, mais simplement de donner quelques exemples des mesures qui peuvent être obtenues par la méthode décrite plus haut, je n'entrerai point dans l'examen de ces modifications intéressantes, mais compliquées.

5. La plus grande force électro-motrice qu'un élément voltaïque, consistant en deux métaux et un liquide interposé, puisse manifester, a lieu lorsque le liquide est une solution d'un sel du métal négatif; de sorte que, par le dépôt continuel de ce métal, la surface négative est à l'abri du contact de substances hétérogènes qui tendraient à donner naissance à un courant inverse. Lorsque, par suite d'une action chimique, une matière hétérogène solide quelconque est déposée sur la surface négative, ou qu'un gaz dégagé se trouve adhérent, la force électro-motrice de l'élément est réduite. Les mesures que je vais donner montreront la réduction qui a lieu dans la force électro-motrice d'un élément zinc et cuivre, et dans celle d'un élément zinc et platine, en substituant au sel métallique de l'acide sulfurique étendu ; l'altération dans ce cas est due à l'adhésion de l'hydrogène à la surface du métal négatif.

Amalgame de zinc, sulfate de cuivre, cuivre,	30 tours.
Amalgame de zinc, acide sulfur. étendu, cuivre,	20
Amalgame de zinc, chlorure de platine, platine,	40
Amalgame de zinc, acide sulfur. étendu, platine,	27

6. La proportion de zinc dans l'amalgame liquide ne paraît point

Digitized by Google

affecter la force électro-motrice de l'élément voltaïque dont il fait partie; le nombre des tours du rhéostat reste le même quoiqu'on fasse varier considérablement la quantité de zinc. Je fus donc conduit à penser que l'on pourrait obtenir des mesures assez exactes des forces électro-motrices comparatives des métaux, des alcalis et des terres. Un élément fut formé d'un amalgame liquide de potassium, de sulfate de zinc et de zinc; la proportion du potassium au mercure était de moins de 2 p. c.; il n'y eut point d'action locale apparente, et le courant fut remarquablement constant et continu.

Les forces électro-motrices de différents éléments dans lesquels le métal positif était un amalgame de potassium, et les métaux positifs, respectivement le zinc, le cuivre et le platine, furent constatés ainsi qu'il suit :

Amalgame de potassium, sulfate de zinc, zinc,	29 tours.
Amalgame de potassium, sulfate de cuivre, cuivre,	59
Amalgame de potassium, chlorure de platine, platine,	89

La force électro-motrice de la première combinaison se rapproche beaucoup de celle de la combinaison zinc et cuivre, et, lorsque la résistance du circuit est équivalente, produit un courant qui a presque le même degré de force.

La troisième combinaison possède une grande énergie électro-motrice, et lorsqu'on interpose dans le circuit un voltamètre muni d'électrodes minces, décompose l'eau fort abondamment.

Il ne serait pas difficile de soumettre à des expériences de ce genre tous les métaux des alcalis et des terres; les proportions de l'amalgame ne paraissant pas être d'une grande importance, on pourrait la préparer aisément au moyen d'une batterie voltaïque. Il serait intéressant de savoir quel rang le radical hypothétique de l'ammoniaque tiendrait dans cette échelle de forces électro-motrices.

7. On peut obtenir une force électro-motrice plus grande en employant, conjointement avec l'amalgame de potassium, une plaque de platine couverte d'une couche excessivement mince de peroxide de plomb (1). On prépare aisément une plaque de ce genre

(1) Une série rhéomotrice de 10 de ces éléments aura une force électro-motrice égale à celle de 33 éléments de la batterie de Daniell, ou de 50 d'une pile de Wollaston fonctionnant parfaitement. Des expériences sur les combinaisons voltaïques dans lesquelles le peroxide de plomb est substitué au métal négatif, ont été faites par les professeurs Sconbein (*Phil. mag.*, 3e sér., vol. XII, p. 225, mars 1838), et De la Rive (*Archives de l'électricité*, n° VII, avril 1843).

Digitized by Google

en en faisant l'électrode positif dans un appareil de décomposition chargé d'une solution d'acétate de plomb. La couche ainsi formée offre, comme Nobili l'a montré, suivant la variation de son épaisseur, les couleurs des anneaux de Newton.

Amalgame de zinc, acide sulfurique étendu, peroxide de plomb,	68 tours.
Amalgame de potassium, acide sulfurique étendu, peroxide de plomb,	98

On obtient les mesures suivantes en substituant le peroxide de manganèse au peroxide de plomb. Le peroxide de manganèse avait été déposé sur une plaque de platine qui formait l'électrode positif d'un appareil de décomposition contenant une solution de chloride de manganèse.

Amalgame de zinc, acide sulfurique étendu, peroxide de manganèse,	54 tours.
Amalgame de potassium, acide sulfurique étendu, peroxide de manganèse,	84

On obtient un faible courant en employant une plaque de platine décapée conjointement avec une autre couverte du peroxide ; combinaison dans laquelle la première joue le rôle du zinc. Dans ce cas, le métal positif n'éprouve aucune action chimique; mais du côté négatif le peroxide est réduit par l'hydrogène dégagé.

8. Les mesures suivantes prouvent d'une manière concluante que si l'on prend trois métaux dans leur ordre électro-moteur, la force électro-motrice d'un élément voltaïque formé des deux extrêmes est équivalente à la somme des forces électro-motrices des deux éléments formés des métaux consécutifs.

Amalgame de potassium, sulfate de zinc, amalgame de zinc,	29 tours.
Amalgame de zinc, sulfate de cuivre, cuivre,	30
Amalgame de potassium, sulfate de cuivre, cuivre,	59
Amalgame de potassium, sulfate de zinc, amalgame de zinc,	29 tours.
Amalgame de zinc, chlorure de platine, platine,	40
Amalgame de potassium, chlorure de platine, platine,	69

Digitized by Google

9. Je désirai comparer la force électro-motrice d'un élément thermo-électrique dont les deux métaux étaient le bismuth et le cuivre, et dont les soudures opposées étaient exposées aux températures fixes de la glace fondante et de l'eau bouillante, à celle de l'élément voltaïque pris pour unité. Comme l'interposition du galvanomètre diminuait considérablement la force du courant dans le circuit thermo-électrique, de telle sorte que je ne pouvais pas faire avancer l'aiguille à 45°, j'eus recours, dans ce cas particulier, à la déviation de l'aiguille de 10 à 5°. Les rapports des mesures des forces électro-motrices restent les mêmes, quels que soient les deux points entre lesquels on fait varier l'aiguille, pourvu qu'elles ne changent pas durant la même série d'expériences.

Élément thermo-électrique de bismuth et cuivre, la température des soudures étant 0 et 100 degrés,	8
Élément voltaïque unité, d'amalgame de zinc, sulfate cuivre et cuivre,	757

Les forces électro-motrices relatives sont donc comme 1 : 94,6 (1).

XII. Divers procédés pour la détermination de la résistance.

La résistance ou longueur réduite d'un rhéomoteur peut être déterminée par l'un ou l'autre des procédés suivants :

Première méthode. — Placez le galvanomètre et le rhéostat dans le circuit, et réglez le dernier de façon que l'aiguille du galvanomètre s'arrête à un point déterminé. Divisez alors le courant qui traverse le fil métallique du galvanomètre ; en plaçant à son côté une résistance égale, l'aiguille reculera. La longueur réduite, mesurée par le nombre de tours du rhéostat qu'il faudra retrancher du circuit pour ramener l'aiguille à son premier point, sera égale à la moitié de la résistance totale de la portion non divisée du premier circuit. La résistance du galvanomètre, des rhéophores et de la portion de fil enroulé du rhéostat qui se trouvait dans le circuit avant l'expérience ayant été préalablement déterminée, on obtient aisément celle du rhéomoteur, en retranchant la première de la résistance totale ainsi mesurée.

Soit E la force électro-motrice, g la résistance du fil du galva-

(1) M. Pouillet, par un procédé bien différent, a constaté que ce rapport était comme 1 : 95 (voyez *Éléments de physique expérimentale*, 3e édition, t. I, p. 631).

Digitized by Google

nomètre, et R toutes les autres résistances du circuit. La force du courant agissant sur l'aiguille sera :

$$F = \frac{E}{R + g};$$

ajoutez à côté du fil du galvanomètre un autre fil ayant la même résistance ; c'est comme si on lui substituait un autre fil métallique d'une section double, et l'expression de la résistance du circuit devient :

$$R + \frac{g}{2}.$$

Mais, puisque, par suite de la division du courant, il n'y a plus que la moitié de sa force qui agit sur l'aiguille, cette action peut être représentée par :

$$\frac{\frac{1}{2}E}{R + \frac{1}{2}g}.$$

Pour rendre cette expression équivalente à la première, il faut réduire de moitié la résistance R, car :

$$\frac{E}{R + g} = \frac{\frac{1}{2}E}{\frac{1}{2}R + \frac{1}{2}g}.$$

La résistance enlevée du circuit pour effectuer cette réduction est évidemment égale à la moitié de la résistance de la portion non divisée du circuit primitif, ou :

$$\frac{E}{R + g} = \frac{\frac{1}{2}E}{R + \frac{1}{2}g - \lambda},$$

d'où :

$$\lambda = \frac{R}{2}.$$

Deuxième méthode. — Amenez, au moyen du rhéostat, l'aiguille du galvanomètre a un point déterminé que nous appellerons *b* ; constatez la résistance *r* nécessaire pour amener l'aiguille à un point an térieur *a*, ramenez-là en *b* : alors placez un fil métallique qui se partage le courant avec le galvanomètre, et faites varier ce fil

Digitized by Google

jusqu'à ce que l'aiguille arrive de nouveau en a. Lorsque l'aiguille est en b :

$$F = \frac{E}{R + g},$$

lorsqu'elle est fixée sur a, dans le premier cas,

$$F' = \frac{E}{R + g + r};$$

dans le second cas,

$$F' = \frac{Er'}{R(g + r') + gr'},$$

égalant ces deux expressions,

$$\frac{E}{R + g + r} = \frac{Er'}{R(g + r') + gr'},$$

d'où :

$$\frac{R = rr'}{g},$$

et comme rr' et g sont connus, R s'obtient tout de suite, et on en déduit ensuite, comme tout-à-l'heure, la résistance du rhéomoteur.

Si $r' = g$, c'est-à-dire si la résistance du fil du galvanomètre est égale à celle du fil qui en détourne une portion du courant, alors $R = r$.

Troisième méthode. — Amenez l'aiguille à un point quelconque déterminé, et constatez, au moyen de l'instrument qui sera décrit § XVIII, quel degré correspond à la moitié de l'intensité ainsi indiquée. Puisque, lorsque la force électro-motrice reste la même, la force du courant est inversement proportionnelle à la résistance totale pour ramener l'aiguille de a à $\frac{a}{2}$, il faut ajouter une résistance exactement égale à celle qui existait auparavant dans le circuit : ainsi donc le nombre de tours du rhéostat nécessaire pour produire cet effet sera la mesure de la résistance totale du circuit, lorsque l'aiguille se tenait en a. La résistance totale ayant été ainsi mesurée, on obtient celle du rhéomoteur en en retranchant les autres résistances connues, y compris celle du galvanomètre.

Digitized by Google

Plus généralement, si les forces a et b de deux courants correspondants à deux positions stationnaires de l'aiguille sont connues, § XIX, la résistance totale du circuit sera :

$$R = \frac{br}{a-b},$$

r étant la résistance ajoutée pour réduire le courant de a à b; si $a = 2b$, alors $R = r$ comme auparavant.

Quatrième méthode. — Dans le procédé que nous allons décrire et le suivant, on doit employer deux rhéomoteurs exactement égaux; on peut s'assurer de leur égalité de force en les interposant successivement dans le circuit, où l'un et l'autre devront dévier l'aiguille précisément au même degré.

Placez un des rhéomoteurs dans le circuit et réglez le rhéostat de manière que l'aiguille indique un degré quelconque choisi arbitrairement, ajoutez alors le second élément à côté du premier, et augmentez la longueur réduite du circuit, en tournant le rhéostat, jusqu'à ce que l'aiguille soit ramenée sur la même division. La quantité connue, mesurée par le nombre des tours du rhéostat dont la longueur réduite du circuit a été augmentée, est égale à la moitié de la résistance d'un seul rhéomoteur. En effet, en plaçant le second rhéomoteur à côté du premier, la résistance de cette portion du circuit est réduite de moitié; donc, pour rétablir la condition première du circuit, on doit ajouter une résistance égale à la moitié de celle du rhéomoteur. Autrement,

$$\frac{E}{R+r} = \frac{E}{\frac{R}{2}+r+\lambda},$$

d'où :

$$\lambda = \frac{R}{2},$$

R étant la résistance du rhéomoteur, et r représentant les autres résistances du premier circuit.

Cinquième méthode. — Placez les deux rhéomoteurs et faites varier la résistance jusqu'à ce que l'aiguille s'arrête sur une division choisie à volonté; placez-les alors à côté l'un de l'autre, et augmentez la résistance en tournant le rhéostat jusqu'à ce que l'aiguille soit ramenée à son premier point. La résistance d'un seul

Digitized by Google

rhéomoteur égale deux fois la résistance qu'il a fallu ajouter, plus toutes les résistances du premier circuit, excepté celle du rhéomoteur

$$\frac{2E}{2R+r}=\frac{E}{\frac{R}{2}+r+\lambda},$$

d'où :

$$R=r+2\lambda,$$

R étant la résistance du rhéomoteur, r les autres résistances du premier circuit, et λ la résistance ajoutée, au moyen du rhéostat, pour rendre la force du courant, dans le second circuit, égale à celle qu'il avait dans le premier.

J'ai trouvé que la résistance d'un des éléments de la batterie, décrite § V, était égale à 2128 fois l'unité choisie pour terme de comparaison.

XIII.

La résistance d'un rhéomoteur pris pour terme de comparaison, ayant été soigneusement déterminée par l'un ou l'autre des procédés que je viens de décrire, la résistance de tout autre rhéomoteur possédant la même force électro-motrice peut s'obtenir par une méthode encore plus expéditive. Ayant amené l'aiguille à un point déterminé, lorsque le rhéomoteur pris pour terme de comparaison se trouve dans le circuit, si on l'en retire et qu'on le remplace par le rhéomoteur qui doit être mesuré, le nombre des tours du rhéostat qu'il faudra ajouter au circuit ou en retrancher pour ramener la force du courant dans ce second cas à ce qu'elle était dans le premier, étant ajouté à la résistance du rhéomoteur unité, ou en étant retranché, donnera celle du rhéomoteur à mesurer. Si R' est plus grand que R, $R'=R+r$; s'il est plus petit, $R'=R+r$. Par ce simple procédé, on pourra aisément comparer les résistances d'éléments voltaïques de différentes formes, grandeurs.

XIV. Instruments pour mesurer la résistance des liquides.

Nous ne possédons maintenant aucune mesure exacte des conductibilités des liquides, et l'on n'a même encore dressé aucune table qui les représentât dans l'ordre réel de leurs pouvoirs conduc-

Digitized by Google

teurs. Dans les expériences faites jusqu'à ce jour, et ayant cet objet en vue, on n'a nullement fait entrer en considération la force électro-motrice contraire qui s'établit généralement toutes les fois que le courant traverse un liquide susceptible d'éprouver une décomposition (§ XI, 4), d'où il suit que les résultats obtenus s'écartent grandement de la vérité. Par l'instrument fort simple représenté

fig. 4, je me suis trouvé en état de faire disparaître complétement cette source d'erreur et d'obtenir des résultats parfaitement constants. A est un tube de verre d'environ 2 pouces anglais de long, et d'un demi-pouce de diamètre intérieur; une portion du tube a été enlevée sur 1 pouce un quart de sa longueur, de manière à laisser un segment de 270°; à l'une des extrémités de cette ouverture est fixé un bouchon de métal terminé par une plaque de platine, et, à l'autre bout, se trouve un piston mobile terminé aussi par une plaque de platine, et pouvant avancer jusqu'à un quart de pouce de la plaque fixe; l'étendue de sa course est ainsi limitée à 1 pouce, et l'on y adapte un appareil micrométrique, afin de mesurer exactement une portion quelconque de cet intervalle. Pour obtenir la mesure de la résistance d'un liquide, je procède de la maniere suivante: j'interpose dans le circuit une petite batterie constante, composée d'environ trois éléments, avec le rhéostat, les bobines de résistance, le galvanomètre et le tube servant à mesurer ce que je viens de décrire. Le bout du piston se trouvant à un quart de pouce de la plaque fixe, je remplis l'espace entre les deux plaques du liquide dont je veux mesurer la résistance. J'ajuste ensuite le rhéostat de manière à amener l'aiguille du galvanomètre sur un point déterminé; ayant noté ce point, je recule le piston, de manière qu'il laisse libre tout l'espace restant de 1 pouce, et je remplis le vide ainsi formé du même liquide. L'aiguille reculera vers zéro: je diminue alors la résistance du circuit au moyen du rhéostat et des bobines de résistance, jusqu'à ce que l'aiguille s'arrête au point où elle se trouvait, lorsqu'il n'y avait d'interposé qu'un quart de pouce de la colonne liquide. La longueur réduite du fil métallique, ainsi retirée du circuit, sera la mesure de la résistance de 1 pouce de liquide. La force électro-motrice contraire à laquelle donne naissance la décomposition du liquide existe dans le circuit pendant tout le temps de l'expérience, et par conséquent n'affecte pas le résultat.

La mesure de la résistance d'un liquide doit être prise aussitôt qu'il est placé dans le circuit, parce que si on laisse le courant agir sur lui pendant un temps quelconque, la nature de la solution

Digitized by Google

change. Dans le cas de l'acide sulfurique, par exemple, la solution est rendue plus forte par la décomposition et la diminution par conséquent de l'eau, tandis que dans le cas d'un sel métallique, non seulement l'eau est décomposée, mais le métal est réduit, et l'acide libre dégagé. Néanmoins, dans les conditions de mes expériences, l'action chimique est si lente et le temps de l'opération si court qu'il n'y a lieu à aucun changement sensible de ce genre.

La résistance des liquides à la transmission de l'électricité est sans aucun doute une de leurs propriétés physiques les plus importantes. La recherche de toutes les circonstances qui apportent des modifications à cette propriété, surtout si elle est accompagnée de déterminations numériques exactes, devra nécessairement conduire à la découverte de relations importantes et jusqu'à présent inaperçues. La recherche seule des changements dus aux différents degrés de concentration et de température sera un travail qui exigera une très grande patience. J'ai constaté à l'aide du procédé précédent plusieurs mesures de résistances spécifiques de différents liquides conducteurs ; mais comme elles n'ont point été assez nombreuses pour qu'on puisse en tirer aucune conclusion générale, et que je suis en ce moment engagé dans une série plus étendue d'expériences dans lesquelles sera apportée la plus stricte attention à toutes les circonstances influentes connues, j'en remettrai l'exposé à une autre occasion.

Les corps possédant des différences si grandes dans leurs résistances spécifiques, et les moyens de déterminer cette propriété étant si faciles, on ne peut douter que dans la suite ce procédé ne soit très généralement employé pour découvrir la pureté des substances et les distinguer les unes des autres.

On peut encore mesurer la résistance d'un liquide conducteur par la méthode suivante : disposez un circuit dont la force électro-motrice et la résistance soient connues :

$$\frac{T}{R} = F ;$$

interposez le liquide qui doit être le sujet de l'expérience dans une capsule munie de deux électrodes parallèles de platine ; l'expression correspondante à ce circuit sera alors :

$$\frac{I - tE - e}{R + x} = F',$$

e étant la force électro-motrice contraire, et x la résistance du li-

Digitized by Google

quide qui doit être déterminé. Ayant constaté la valeur de e par le procédé décrit § X, retranchez du circuit, au moyen du rhéostat et des bobines, une résistance suffisante pour ramener de nouveau la force du courant à être égale à F, l'expression deviendra alors :

$$\frac{E - e}{R - x - \lambda} = \frac{E}{R},$$

d'où :

$$x = \lambda - \frac{e}{E} R.$$

Ainsi donc, la résistance x du liquide égale la réduction λ retranchée du circuit par le rhéostat, moins la résistance du premier circuit, multiplé par le rapport e divisé par E.

XV. Usage du galvanomètre pour mesurer des forces électro-motrices quelconques.

Lorsqu'on fait usage d'un galvanomètre pour mesurer la force d'un courant, son fil métallique fait ordinairement partie du circuit; mais il est impossible, de cette manière, d'employer le même galvanomètre pour mesurer la force du courant dans des circuits de différentes espèces. Un galvanomètre, avec de nombreuses circonvolutions d'un fil mince, ajoute une résistance très considérable à un circuit dans lequel la force électro-motrice est considérable et la résistance faible, tandis que d'un autre côté un galvanomètre, avec un fil métallique court et gros, ne donnera guère aucune indication dans un circuit où la résistance est grande, quoique la force électro-motrice soit considérable. En outre, un galvanomètre très sensible est incapable d'indiquer des forces énergiques.

Mais par le moyen simple que je vais décrire, on peut faire ce même galvanomètre sensible, pour mesurer les forces d'un degré quelconque d'énergie et dans toute espèce de circuit, sans y introduire aucune résistance incommode.

Si l'on fait passer le courant simultanément par deux routes, dont l'une est le fil même du galvanomètre, et l'autre un autre fil métallique réunissant ces deux extrémités, le courant se partagera dans le rapport inverse des résistances des deux routes qui lui sont offertes. On peut donc réduire autant qu'on le voudra l'action sur l'aiguille du galvanomètre en employant différents fils métalliques pour dériver une portion du courant. Si les forces proportionnelles

Digitized by Google

sont connues pour le galvanomètre non accompagné du fil de dérivation, elles demeureront également proportionnelles, quelle que soit la résistance du dernier; mais des mesures prises avec le même instrument, en se servant de fils de dérivation différents, ne seront pas comparables, à moins que l'on ne tienne compte du changement advenu dans la résistance du galvanomètre. Mais on obtiendra des mesures strictement comparables si l'on a la précaution d'ajouter à la portion principale du circuit une résistance qui compense la diminution de résistance occasionnée par l'adjonction du fil de dérivation. Soient g la longueur réduite du fil du galvanomètre, et ng celle du fil de dérivation. La force du courant dans la portion principale du circuit sera, à celle qu'il possède dans le fil du galvanomètre, comme $1 : \frac{n}{n+1}$. La résistance qui est nécessaire à la portion principale du circuit pour maintenir le courant dans le même état que lorsqu'on n'ajoute pas de fil de dérivation, est $\frac{g}{n+1}$.

Lorsqu'on se propose de déterminer les mesures de courants énergiques au moyen d'un galvanomètre très sensible, il suffit d'attacher ses deux extrémités à deux points du fil conducteur (1). La distance entre ces deux points doit rester la même dans toutes les expériences dont on veut comparer les résultats; mais les déviations absolues de l'aiguille seront d'autant plus grandes que ces points seront plus écartés l'un de l'autre. Dans le cas d'un circuit d'une machine électro-magnétique puissante, ou d'un appareil galvanoplastique, la diminution de résistance occasionnée, en mettant en communication le fil du galvanomètre de la manière que je viens d'indiquer, est si peu de chose, qu'il serait inutile d'en tenir compte, et la compensation dont j'ai parlé plus haut cesse par conséquent d'être nécessaire.

(1) Le professeur Petrina de Linz a proposé (*Poggendorff's Annalen*, vol. LXII, 1842, numéro 9) un moyen semblable de mesurer et comparer des courants électriques d'un degré de force quelconque. Il interpose dans le circuit un canal rempli de mercure dont la section a quatre lignes carrées, et y plonge à différentes distances l'une de l'autre les extrémités du fil d'un galvanomètre très sensible. Il montre que si la résistance dans le fil du galvanomètre est très considérable, et que celle du mercure du canal soit faible en comparaison, la force qui agit sur l'aiguille du galvanomètre sera sensiblement proportionnelle à la distance entre les deux extrémités du fil, et il a fondé sur ce principe une méthode approximative facile de graduer le galvanomètre.

Digitized by Google

XVI. Appareil différentiel pour la mesure de la résistance.

La méthode décrite § IX, de déterminer au moyen du rhéostat la résistance des fils de métal et des autres conducteurs de l'électricité, est inapplicable lorsqu'il s'agit d'observer de petites différences. Si, par exemple, on veut soumettre à l'examen une petite longueur de fil, sa résistance est si faible, comparée aux autres résistances du circuit, y compris celle de la batterie, que, soit qu'on l'interpose ou non, il est impossible d'apercevoir aucun changement dans la déviation de l'aiguille, et lors même qu'on opérerait sur des longueurs plus considérables de la substance conductrice, des fluctuations dans la puissance de la batterie rendent souvent l'observation incertaine.

Le galvanomètre différentiel proposé par M. Becquerel, si cet instrument eût été aussi parfait dans la pratique que dans la théorie, nous eût mis à même de constater de très faibles différences de résistance avec une grande facilité. Mais il est presque impossible de disposer les deux fils enroulés de manière que des courants d'égale énergie produisent, en les parcourant, des déviations égales de l'aiguille dans des directions opposées, d'où il suit que le repos de l'aiguille à zéro n'est nullement une indication d'égalité dans les courants. Ce défaut et quelques autres ont empêché que le galvanomètre différentiel ne fût adopté.

Cependant tous les avantages qu'on se promettait de cet instrument peuvent être obtenus sans aucun des défauts qui l'accompagnent, au moyen de l'appareil simple que je vais décrire, et qui, de plus, a l'avantage de pouvoir s'adapter sur-le-champ à toute espèce de galvanomètre, au lieu d'exiger, comme dans le premier cas, une construction particulière de cet instrument.

La fig. 5 représente une planche sur laquelle sont placés quatre

Fig. 5.

fils de cuivre *Zb*, *Za*, *Ca*, *Cb*, dont les extrémités sont fixées à des

Digitized by Google

vis de jonction. Les vis Z, C sont destinées à recevoir des fils métalliques partant des deux pôles d'un rhéomoteur, et celles marquées *a*, *b* à saisir les extrémités du fil d'un galvanomètre. Par cette disposition, de chaque pôle du rhéomoteur partent deux fils qui se rendent, l'un à une extrémité du fil du galvanomètre, l'autre à l'autre extrémité, et si les quatre fils sont de longueurs et d'épaisseurs égales et de la même substance, il s'établit un équilibre parfait; de sorte qu'un rhéomoteur, quelque puissant qu'il soit, ne produit pas la moindre déviation sur l'aiguille du galvanomètre, qui demeure stationnaire à zéro. Les circuits Z*ba*CZ et Z*ba*CZ sont dans ce cas exactement égaux; mais comme les deux courants tendent à traverser le galvanomètre qui fait partie du circuit dans des directions opposées, il n'y a aucun effet produit sur l'aiguille. Cependant en Z*b*CZ et Z*a*CZ se trouvent établis des courants qui suivraient la route qui leur est ainsi tracée si l'on retirait entièrement le galvanomètre. Mais si l'on interpose une résistance dans l'un ou l'autre des quatre fils, l'équilibre du galvanomètre sera troublée; si elle est insérée en Z*b* ou C*a*, le courant Z*ab*CZ sera prépondérant; si on l'insère en Z*a* ou C*b*, le courant Z*ba*CZ se trouvera le plus énergique. Si la résistance interposée dans le fil est infinie, ou, ce qui est la même chose, si ce fil (que nous supposerons être C*b*) est supprimé, l'énergie du courant traversant le galvanomètre sera celle d'un courant partiel Z*ba* traversant l'un des fils de l'appareil du galvanomètre, la route suivie par la portion dérivée du courant étant Z*a*. D'après cette disposition, la force du courant primitif :

$$= \frac{E}{R+2r+g},$$

et celle du courant partiel agissant sur le galvanomètre :

$$= \frac{Er}{R(3r+g)+2r^2+rg};$$

R étant la résistance du rhéomoteur, *r* celle de l'un des quatre fils, et *g* celle du galvanomètre.

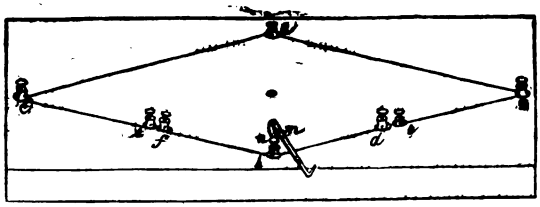
L'équilibre ayant été troublé par l'introduction d'une résistance dans l'un des fils, on peut le rétablir en plaçant une résistance égale dans l'un ou l'autre des fils adjacents. Pour que l'on puisse introduire la résistance qu'on se propose de mesurer et celle qui doit en donner la mesure, les fils Z*b* et C*b* sont interrompus, et des vis de jonction *cd* et *ef* sont fixées pour recevoir les extrémités des fils. L'équilibre, lorsqu'il est une fois établi, ne saurait être aucune-

Digitized by Google

ment affecté par des fluctuations dans l'énergie d'un rhéomoteur.

La fig. 6 représente un arrangement des fils pour produire le même effet différent, et, sous quelques rapports, plus commode; on y a conservé les mêmes lettres de renvoi, et les observations précé-

Fig. 6.



dentes s'appliquent également. De légères différences dans les longueurs et même dans les tensions des fils suffisent pour troubler l'équilibre; il est donc nécessaire d'avoir un moyen d'ajustement par lequel, lorsque deux fils exactement égaux sont placés en C*a* et Z*a*, l'équilibre puisse être parfaitement établi. Pour atteindre ce but, dans l'instrument, fig. 6, une pièce de métal *n*, liée à la vis de jonction *b*, est incrustée dans la table, et une autre pièce de métal *m* se meut autour d'un centre fixé sur *n*, tandis que son extrémité libre repose toujours sur le fil. A mesure que la pièce mobile de métal fait un angle de plus en plus grand avec la pièce fixe, la résistance du trajet Z*b* est diminuée; si cependant l'équilibre était troublé par une trop grande résistance dans C*b*, il faudrait placer la pièce mobile de métal du côté opposé de la pièce fixe.

On ne peut assigner de dimensions fixes à ces instruments. Les tablettes de ceux que j'emploie ont 14 pouces anglais de long et 4 de large; le fil de cuivre est de 1/20 de pouce de diamètre. Un seul élément voltaïque d'une grande surface produira un effet plus considérable qu'une batterie de petits éléments (1). On peut substituer à l'élément ou à la batterie voltaïque un appareil thermo-élec-

(1) Lorsqu'on emploie un seul élément de la batterie de Daniell de 6 pouces anglais de haut et de 3 1/2 de diamètre, que l'on interpose dans l'instrument deux fils de cuivre de 2 pieds anglais de long et de 1/40 de pouce de diamètre, on a une augmentation de 1/10 de pouce, dont l'un occasionne une déviation de 2 degrés dans l'aiguille du galvanomètre.

Cet exemple suffira pour montrer avec quelle exactitude les résistances peuvent être mesurées par cet instrument.

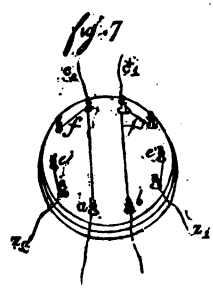
Digitized by Google

trique ou une machine électro-magnétique, et un voltamètre ou toute autre espèce de rhéomètre peut, dans quelques cas, tenir lieu du galvanomètre. Il est à peine nécessaire de dire que ces instruments ne sont point propres à mesurer les résistances des substances susceptibles d'éprouver des modifications chimiques sous l'action d'un courant électrique, en raison des forces électro-motrices contraires qui se manifestent dans de telles circonstances.

XVII. Second appareil différentiel.

Il est peut-être bon de mentionner un autre appareil différentiel que l'on trouvera utile dans quelques circonstances; il est beaucoup plus sensible que les précédents; mais comme l'équilibre indiqué existe, non entre des portions dérivées du même courant, comme dans les instruments que nous venons de décrire, mais entre deux courants engendrés par des rhéomoteurs indépendants, l'état d'équilibre sera troublé à chaque fluctuation ou de la force électro-motrice, ou de la résistance de l'un ou l'autre des rhéomoteurs; il ne peut donc être employé que lorsque ces derniers sont parfaitement constants, ou lorsqu'on se propose, non pas de mesurer des résistances, mais d'observer les changements comparatifs éprouvés par deux rhéomoteurs.

La fig. 7 représente une planche circulaire sur laquelle sont fixés



dix vis de jonction; les réophores de l'un des rhéomoteurs doivent s'attacher en C et Z; ceux de l'autre en C_2 et Z_2, et les extrémités du galvanomètre doivent être fixées en *a* et *b*. Les deux courants C_1, abZ_1 et Z_2abC_2 tendent à traverser le fil du galvanomètre dans des directions opposées. Lorsque deux fils métalliques égaux sont interposés entre *ef* et *e'f'*, si les courants opposés sont égaux, un équilibre parfait s'établit dans le fil du galvanomètre, et l'aiguille

Digitized by Google

reste à zéro. Mais si la force du courant dans l'un ou l'autre des rhéomoteurs varie, ou si la force des deux rhéomoteurs restant constante, la plus légère différence vient à exister dans la résistance de l'un ou l'autre des fils interposés en ef et $e'f'$, l'équilibre dans le fil du galvanomètre est troublé, et l'aiguille éprouve une déviation.

XVIII. Détermination du degré de l'échelle galvanométrique correspondant à l'intensité.

Si nous avions un moyen sûr et commode de déterminer quel degré de l'échelle galvanométrique indiquerait la moitié de l'intensité correspondante à tout autre degré donné, nos recherches numériques se trouveraient grandement facilitées. Les propriétés des courants dérivés, déduites de la théorie de Ohm, et pleinement confirmées par l'expérience, me mettent en état de proposer une méthode simple au moyen de laquelle ce but peut être complétement atteint.

Si un fil de la même longueur du diamètre et de la même conductibilité que celui du galvanomètre est placé de manière à en dériver une portion du courant, il est évident qu'une moitié de ce même courant traversera le fil du galvanomètre, et l'autre moitié se dirigera par le fil de dérivation. Quoique les considérations se trouvent simplifiées, en supposant que le fil ainsi ajouté ait exactement les mêmes dimensions et le même pouvoir conducteur que celui du galvanomètre, il est aisé de voir que le même résultat aurait lieu si les deux fils offraient la même résistance, ce qui existe toujours lorsque $s'c'l = scl'$. Si le fil ajouté ne produisait aucune altération dans l'intensité du courant principal, une moitié de l'ancienne force agirait sur l'aiguille du galvanomètre; mais il n'en est point ainsi; l'addition de ce fil produit le même effet que si l'on eût doublé la section du fil du galvanomètre, et la résistance totale du circuit se trouve, en conséquence, diminuée. Si la force du courant primitif, lorsqu'il traverse tout entier le fil du galvanomètre, égale :

$$\frac{E}{R + r}$$

(r étant la résistance du fil du galvanomètre et R toutes les autres résistances du circuit),

$$\frac{E}{R + \frac{r}{2}}$$

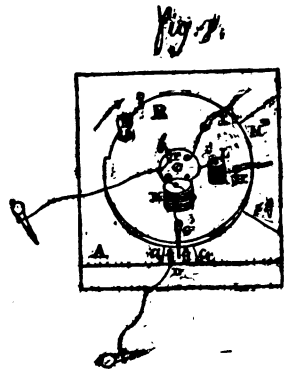
Digitized by Google

sera la force du courant principal lorsqu'on aura ajouté le fil de dérivation. Si maintenant on ajoute à la portion principale du circuit une résistance $=\frac{r}{2}$, c'est-à-dire un fil dont la résistance soit égale à la moitié de celle du fil du galvanomètre, l'intensité sera de nouveau :

$$\frac{E}{R+\frac{r}{2}+\frac{r}{2}},$$

et la force agissant sur le galvanomètre exactement moitié de ce qu'elle était auparavant.

On comprendra maintenant aisément la construction et l'usage de l'instrument représenté fig. 8. A est un morceau de bois carré ayant



deux plaques de laiton isolées D, M incrustées sur sa surface, sur lesquelles sont fixées les vis de jonction C, Z et *a*; B est un cercle aussi de bois mobile autour de son centre. Sur ce cercle mobile sont fixés la plaque isolée de laiton F, portant la vis de jonction *b*, et les trois ressorts G, H, I, dont les extrémités libres pressent contre la planche A. Un fil métallique enroulé K, dont la résistance mesurée par le procédé décrit § XVI est équivalente à celle du fil du galvanomètre, est uni par ses deux extrémités à la plaque de laiton F et au ressort G ; et un autre fil enroulé L, dont la résistance est moitié de celle du précédent, est semblablement interposé entre la plaque de laiton et le ressort H. Un fil court met en communication la plaque F et le ressort I. E est un bouton au moyen duquel on

Digitized by Google

communique un mouvement de rotation suivant un arc peu étendu au cercle mobile qui le porte.

Les fils conducteurs partant des pôles d'un rhéomoteur étant saisis par les vis de jonction C, Z et les extrémités des fils du galvanomètre attachés aux vis *a* et *b* dans la position de l'instrument représentée dans la figure 8 ; les ressorts G et H pressant respectivement sur les plaques de laiton isolées D et M, la principale portion du courant traverse le fil de résistance enroulé L, et le courant se partage ensuite également entre le fil du galvanomètre et le fil enroulé K. Mais lorsqu'on fait mouvoir le cercle dans la direction de la flèche, les ressorts G, H abandonnent les plaques de laiton et posent sur le bois, tandis que le ressort I est amené en contact avec la plaque M; les deux fils enroulés cessent de faire partie du circuit, et le courant passe en entier à travers le fil du galvanomètre.

Il est à peu près inutile de faire observer que cet instrument ne peut être employé qu'avec le galvanomètre pour lequel les fils enroulés K et L ont été ajustés.

Dans quelques cas, lorsqu'une expérience a été faite avec un courant d'un certain degré d'intensité, il est nécessaire de la répéter avec des courants d'autres degrés de force, dont les rapports au premier courant aient été exactement déterminés. L'instrument que je viens de décrire fournit un moyen facile d'effectuer cette détermination. On peut ainsi constater si la force électro-motrice dans une combinaison particulière quelconque varie ou demeure constante lorsque l'énergie du courant est modifiée.

XIX. Procédé pour déterminer les degrés de déviation de l'aiguille d'un galvanomètre correspondant aux divers degrés de force, et réciproquement.

Lorsque la force électro-motrice du circuit reste constante, la force du courant est inversement proportionnelle à la résistance ou longueur réduite du circuit. Si donc on détermine la résistance totale du circuit lorsque l'aiguille est sur 1°, et qu'ensuite, au moyen du rhéostat et des bobines de résistance, la résistance soit successivement réduite à 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, etc, les forces correspondantes du courant seront 2, 3, 4, 5, etc.; réciproquement, si l'on détermine successivement les longueurs réduites *a*, *b*, *c*, *d*, etc., qu'il est nécessaire de retrancher du circuit pour faire avancer l'aiguille de chaque degré à celui qui le suit immédiatement, les forces correspondantes à ces différents degrés seront :

$$\frac{1}{R}, \frac{1}{R-a}, \frac{1}{R-(a+b)}, \frac{1}{R-(a+b+c)}, \text{etc.}$$

Digitized by Google

Par les procédés ci-dessus, les relations entre les degrés de force et ceux de l'échelle galvanométrique peuvent se déterminer d'une manière beaucoup plus expéditive que par aucune des méthodes ingénieuses de Nobili, Becquerel, Melloni. Si nous considérons les modifications que peuvent apporter dans l'aiguille d'un galvanomètre sensible, surtout si elle est astatique, l'influence de courants énergiques, le voisinage des aimants, et, à un degré moindre, les changements de température et les variations dans l'intensité du magnétisme de la terre, nous ne saurions nous dispenser d'apprécier convenablement l'importance de posséder un moyen facile de regraduer l'instrument.

(*La fin au prochain numéro.*)

CONGRÈS MÉDICAL.

Le 1er novembre dernier, un grand nombre de médecins et pharmaciens se sont réunis pour faire entendre leurs vœux au gouvernement au sujet de la loi nouvelle sur l'exercice de la médecine qui s'élabore depuis longtemps au ministère.

Nous dirons peu de chose de cette manifestation médicale, de tout ce bruit fait on ne sait trop pourquoi, et qui aboutira à quelque gros ridicule ou à quelque sottise. Il est souvent dangereux d'attirer trop l'attention sur soi, et, en cette circonstance, le corps médical pourrait bien perdre le peu de liberté qui lui reste. Que demandent en effet les beaux parleurs et meneurs du congrès? Des conseils de discipline! Que veulent ces *hommes vertueux et purs?* Une suspicion continuelle du médecin dans ses rapports avec le pharmacien, alors qu'il faudrait réunir les deux professions dans un lien indissoluble, dans une franche et véritable association; mais non, on se réunit dans un congrès pour y prononcer les grands mots de sacerdoce, de vertu, de dignité et d'honneur médical, et vous verrez que l'on ne dira pas un mot de la question principale, des véritables et seuls moyens de rendre la profession moins précaire et plus lucrative; on n'osera pas avouer que l'on vient là pour une question d'argent, pour une augmentation de salaire; on votera des choses ridicules, et l'on se séparera moins libre qu'auparavant, moins considéré et plus découragé que jamais.

Digitized by Google

REVUE

DES JOURNAUX FRANÇAIS ET ÉTRANGERS,

PAR E. KOPP.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les combinaisons du bismuth, par Arppe.

(Ann. v. Pogg., 1845, numéro 2.)

Hydrate d'oxide de bismuth.

On le prépare en versant une solution de nitrate bismuthique dans de la potasse caustique, et en faisant digérer le précipité avec la liqueur alcaline à une température qui ne dépasse pas 70° c.

Sa formule est :

$$Bi^2O^3+H^2O,$$

ou bien :

$$(Bi^2O^3+3H^2O)+12(Bi^2O^3).$$

Lorsqu'un sel de bismuth contient du chlore libre ou un hypochlorite, la potasse y produit un précipité jaune qui est un hydrate d'un composé oxidé supérieur, mais qu'on ne peut obtenir exempt de chlore.

Par l'ébullition avec la potasse, cet hydrate perd son eau et se transforme en un corps brun clair, dont la composition correspond à :

$$Bi^8O^{14}=3Bi^2O^3+Bi^2O^5.$$

L'hydrate jaune est également changé en un oxide brun par l'acide nitrique; l'acide hydrochlorique le dissout avec dégagement de chlore.

Suroxide bismuthique.

$$(BiO^2).$$

L'hydrate jaune est transformé, par l'ébullition avec une solution

Digitized by Google

fortement alcaline d'hypochlorite potassique, en suroxide brun. Ce dernier retient fortement une petite quantité d'eau, dont on ne peut pas le débarrasser entièrement à une température de 150°, et qui est due probablement à la présence d'un peu d'acide bismuthique rouge hydraté; par l'ébullition avec l'acide nitriqne, le suroxide est complétement dissous; s'il restait un résidu jaune ou vert, il proviendrait de l'acide bismuthique. L'acide hydrochlorique le dissout avec dégagement de chlore.

Hydrate d'acide bismuthique.

$[Bi^2O^5+H^2O]$.

S'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une solution très concentrée et bouillante de potasse tenant en suspension de l'oxide de bismuth.

Ce dernier se colore en rouge; on le lave, on le fait digérer ensuite avec de l'acide nitrique étendu, et on le lave à l'eau bouillante : c'est l'acide $(Bi^2O^5, + H^2O)$.

L'acide nitrique le décompose facilement avec dégagement d'oxigène et le fait passer à l'orangé. M. Arppe a analysé deux produits qui probablement n'étaient que des mélanges, et dont la composition correspondait aux formules :

1. $\begin{cases} Bi^2O^3, 3Bi^2O^5+5H^2O \text{ (Berzélius).} \\ Bi^2O^3, 4Bi^2O^5+6H^2O \text{ (Arppe).} \end{cases}$
2. $Bi^2O^3, 3Bi^2O^5+4H^2O$ (Arppe).

Acide bismuthique anhydre.

(Bi^2O^5).

S'obtient de la même manière que l'acide hydraté, en employant un moins grand excès de potasse. Il est brun, et ne se combine pas à la potasse; on peut l'hydrater en le faisant bouillir avec de la potasse traversée par un courant de chlore. L'acide bismuthique, qui a la même couleur que le suroxide, se distingue des autres oxides de ce métal, en ce que par l'acide nitrique il se transforme en oxide vert $(Bi^2O^3, 3Bi^2O^5)$. — Cet oxide, ainsi que les composés oranges, ne se dissolvent qu'avec une grande difficulté dans l'acide nitrique; la solution possède une couleur rouge claire.

Bismuthate potassique.

$(Bi^2O^5, KO+Bi^2O^5, H^2O)$.

L'hydrate d'acide bismuthique se dissout un peu dans la potasse

Digitized by Google

caustique bouillante ; par l'addition d'un acide, il se forme un léger précipité blanc ou rougeâtre ; la majeure partie de l'acide bismuthique reste insoluble ayant conservé sa couleur rouge, mais combiné avec la potasse, que les lavages ne peuvent lui enlever. C'est le bismuthate de potasse.

$(2Bi^2O^6+KO+H^2O)$.

Chlorures de bismuth.

Le chlorure basique, précipité par l'eau, lavé et desséché à 125°, a pour formule :

$$Bi^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ Cl^2 \end{matrix} \right. = Bi^2Cl^6+2Bi^2O^3.$$

Par la calcination, il se décompose en chlorure neutre qui se volatilise, et en un sel surbasique qui reste pour résidu, et dont la composition correspond à :

$Bi^2Cl^6+6Bi^2O^3$,

Chlorure double de bismuth et de sodium.

Cristallise en prismes à six pans terminés par trois faces inclinées.

$2NaCl^2+Bi^2Cl^6+2H^2O$.

Chlorure double de bismuth et de potassium.

Tables rhombiques.

1. $2KCl^2+Bi^2Cl^6$.
2. $3KCl^2+Bi^2Cl^6$.

Chlorure double de bismuth et d'ammonium.

1. $3N^2H^8Cl^2+Bi^2Cl^6$ en tables rhombiques.
2. $2N^2H^8Cl^2+Bi^2Cl^6$ prismes à six pans dérivés du dodécaèdre, (Jacquelain).

IODURES DE BISMUTH.

Iodure bismuthique neutre.

(Bi^2I^6).

Se prépare, soit en précipitant une solution étendue de nitrate de

Digitized by Google

bismuth par l'iodure de potassium, ou mieux encore en étendant d'eau une solution concentrée d'iodure de bismuth dans l'acide hydriodique, précipité d'un brun noirâtre, que l'eau décompose en sel basique et acide hydriodique.

L'iodure basique obtenu par l'eau est rouge et insoluble dans l'eau. Sa formule est correspondante à celle du chlorure basique :

$$Bi^2 \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ I^2 \end{matrix} \right. = Bi^2I^6 + 2Bi^2O^3.$$

La solution d'hydriodate d'iodure de bismuth cristallise dans le vide en octaèdres à base rhombe, fumants à l'air, et que l'eau décompose sans dépôt d'iode. Leur formule est :

$$Bi^2I^6 + H^2I^2 + 8H^2O.$$

Iodures doubles de bismuth et de potassium.

1. $2I^2K + Bi^2I^6 + 4H^2O$ cristaux rhombiques lamellaires.
2. $Bi^2I^6 + 4I^2K$ composé rouge.

Recherches sur quelques composés naturels et artificiels de l'acide phosphorique, par Rammelsberg.

(Ann. v. Pogg., 1845, numéro 2.)

1° *Wagnérite* (pleuroklas).

L'exemplaire analysé contenait de grands cristaux opaques, rougeâtres, et de petits cristaux transparents de couleur jaunâtre, renfermés dans une masse argileuse verte et accompagnés de quartz, de spath calcaire et de dolomie.

P. sp. des cristaux transparents = 3,068 (temp. = 15° c.)
P. sp. des cristaux opaques = 2,985

L'analyse, exécutée en attaquant le minerai de trois manières différentes : 1° successivement par l'acide et le carbonate de soude, 2° par l'acide sulfurique seul, 3° par un mélange de 1 de potasse caustique, et 3 de carbonate de soude sur 1 de minerai, fournit les résultats suivants :

Digitized by Google

	1.	2.	3.
Silice,			2,68
Acide phosphorique,	41,89	40,23	39,56
Magnésie,	42,04	38,49	45,07
Chaux,	1,65	4,40	2,32
Oxide ferreux,	2,72	3,31	4,47
Alumine,	0,55	0,96	
Fluor,	x	x	9,12
			103,22

La silice, l'alumine, ainsi que de petites quantités de chaux et de magnésie, ne sont que mélangées mécaniquement avec la wagnérite. En retranchant de l'analyse numéro 3 (la plus exactement faite avec les cristaux les plus purs) la silice, on obtient pour la composition du minéral :

Acide phosphorique,	40,61
Magnésie,	46,27
Oxide ferreux,	4,59
Chaux,	2,38
Fluor,	9,36
	103,21

La chaux et l'oxide ferreux remplaçant une certaine quantité de magnésie (4,43), on a en tout pour le calcul de la formule 50,70 p. c. de magnésie.

Mais 9,36 de fluor exigent pour former du fluorure de magnésium (Fl^2Mg) 6,34 Mg = 10,34 MgO : le phosphate est donc composé de :

		Oxigène.
Acide phosphorique,	40,61	22,75
Magnésie,	40,36	15,62

En faisant attention à la circonstance que l'acide a dû fournir bien plutôt une perte qu'un excès d'acide phosphorique et de fluor, et que la magnésie dosée pouvait contenir encore une petite quantité d'acide phosphorique, on ne peut hésiter à représenter la wagnérite par la formule :

$$MgFl^2 + \dot{M}g^3\dddot{P}.$$

La composition calculée en centièmes d'après cette formule est donc :

Digitized by Google

Acide phosphorique,	43,32
Magnésie,	37,64
Magnésium,	7,69
Fluor,	11,35
	100,00

ou bien :

Acide phosphorique,	43,32
Magnésie,	50,18
Fluor,	11,35
	105,05

La wagnérite n'est donc point un apatite magnésien dont la formule serait :

$$MgFl^2+3(\dot{M}g\,\dddot{P}).$$

Les cristaux de wagnérite renferment souvent des parties rougeâtres, mates et tendres, provenant probablement de la décomposition de ce minerai et formées principalement de silice. En effet, sur 100 parties elles contiennent :

Silice,	93,81
Acide phosphorique,	1,87
Alumine et oxide ferrique,	1,41
Chaux,	2,58
Magnésie,	1,49
	101,16

Phosphate de magnésie.

Il résulte des recherches de M. Graham que le phosphate de magnésie cristallisé :

$$=\dot{M}g^3\,\dddot{P}+15H^2O.$$

Chauffé à 100°, il perd 8 atomes d'eau, et ce résidu a donc pour formule :

$$\dot{M}g^2\,\dddot{P}+7H^2O=P^2O^5,\ 2MgO+7\ aq.$$

En mélangeant des solutions concentrées de sulfate de magnésie

Digitized by Google

et de phosphate de soude, on obtint un précipité gélatineux qui, lavé à froid et desséché à l'air, a pour formule :

$$P^2O^5, 2MgO + 7\,aq.$$

Ce précipité, traité pendant quelque temps par l'eau bouillante, se décompose en acide phosphorique libre contenant bien peu de magnésie, et en un sel basique blanc insoluble, qui, desséché à la température ordinaire, est :

$$P^2O^5, 3MgO + 5\,aq.$$

[M. Schaffner (*Ann. der Chem. u. Pharm. v. Liebig et Woehler*, t. L, p. 145) a trouvé dans ce dernier sel 7 at. d'eau, dont 5 at. se dégagent à 180°.]

Lazulite et blauspath (klaprothite).

Ces deux minéraux furent analysés par Klaproth, Fuchs et Brandes, mais avec des résultats assez différents.

M. Rammelsberg analysa un lazulite bleu foncé de l'alpe de Fisbach, près Gratz, et un blanspath du Fresnitzgraben, près Krieglachen, en Styrie. Ces deux minéraux appartiennent à la même espèce, et ne diffèrent qu'en ce que le lazulite contient un peu plus d'oxide ferreux isomorphe avec la magnésie que le blanspath, circonstance à laquelle il doit sa coloration plus foncée. La densité du lazulite fut trouvée = 3,106, 3,123; celle du blanspath = 3,021.

L'analyse de ces minéraux présente beaucoup de difficultés; la silice n'est mélangée que mécaniquement à l'état de quartz et n'entre pas dans leur composition. Les principales différences observées se rapportent à l'acide phosphorique et à l'alumine; la quantité trouvée de cette dernière a dû généralement être un peu trop petite, ce qui provenait des méthodes de séparation employées.

L'analyse a fourni pour le lazulite :

	1.	2.	3.	4.	5.
Acide phosphorique,	42,41	43,84	46,99	41,33	47,04
Alumine,	29,58	33,09	27,62	32,68	26,92
Magnésie,	10,67	9,00	11,19	9,54	10,67
Oxide ferreux,	10,60	6,69	6,47	9,54	7,84
Chaux,	1,12	1,44	2,12	0,77	1,21
Eau,	5,62	5,94	5,61	6,14	6,32
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Digitized by Google

et pour le blanspath :

	1.	2.	3.
Acide phosphorique,	40,95	47,36	48,73
Alumine,	36,22	30,05	27,48
Magnésie,	12,85	12,20	12,16
Oxide ferreux,	1,64	1,89	2,91
Chaux,	1,42	1,65	5,32
Eau,	6,92	6,85	6,04
	100,00	100,00	100,00

Le tableau suivant montre les rapports de l'oxigène des différents éléments de ce minerai.

Lazulite.

	RO	:	Al^2O^3	::	P^2O^5	:	H^2O.
1.	6,85		13,81		23,76		4,99
2.	5,40		15,45		24,56		5,28
3.	6,39		12,89		26,33		4,98
4.	6,07		15,26		23,16		5,45
5.	6,25		12,57		26,36		5,61

Blanspath.

	RO	:	Al^2O^3	::	P^2O^5	:	H^2O.
1.	5,74		16,91		22,94		6,15
2.	5,61		14,03		26,54		6,08
3.	6,85		12,83		27,30		5,37

On voit que généralement l'oxigène de l'alumine est le double de celui des bases RO. Celui de l'acide phosphorique se rapproche du double de l'oxigène de l'alumine, et celui de l'eau est à peu près égal à celui des bases RO.

On a donc les rapports suivants pour l'oxigène :

$$RO : Al^2O^3 :: P^2O^5 : H^2O = 3 : 6 :: 12 : 3,$$

ou bien, comme le nombre 12 ne cadre pas avec la composition de l'acide phosphorique :

$$= 3 : 6 :: 12,5 : 3.$$

La formule la plus probable pour ce minerai serait donc :

$$2(\dot{R}^3 \dddot{P}) + \dddot{A}l^4 \dddot{P}^3 + 6\ aq.$$

Digitized by Google

Le premier nombre représente la formule ordinaire des phosphates, et le second une wawellite anhydre et sans fluor.

Amblygonite.

Le minerai analysé était une amblygonite grise-blanchâtre, d'une densité = 3,11, et provenant d'Ansdorf, près Perig.

La marche analytique fut la suivante :

Le minerai réduit en poudre fine fut traité par l'acide sulfurique pour chasser le fluor et la solution étendue d'eau précipitée par l'ammoniaque. Le précipité contient l'alumine unie à une partie de l'acide phosphorique, et on l'analyse, soit en le fondant avec du carbonate de soude et de la silice, ou en le traitant par le bisulfate de potasse.

La solution ammoniacale filtrée, contenant les alcalis et le reste de l'acide phosphorique, fut mélangée de chlorure calcique pour précipiter cet acide, et on se débarrassa de l'excès de chaux par l'acide oxalique. Les sulfates alcalins restants, après évaporation et calcination, furent séparés en précipitant la potasse par le chlorure platinique : on dosa les quantités de soude et de lithine en les pesant ensemble à l'état de sulfates, et en déterminant la quantité d'acide sulfurique de ce mélange. (Le dosage par le phosphate de soude donne des résultats inexacts.)

Le fluor fut dosé à l'état d'acide fluosilicique qu'on recueillit avec soin dans l'eau ; la liqueur, sursaturée par le carbonate de soude, bouillie et débarrassée de l'acide carbonique, fut précipitée par le chlorure calcique et l'ammoniaque.

Les résultats analytiques furent les suivants :

Acide phosphorique,	48,00	47,15	
Alumine,	36,26	38,43	36,62
Lithine,	6,33	7,03	
Soude,	5,48	3,29	
Potasse,	x	0,43	
Fluor,	8,11	x	

La quantité de fluor ne suffisant pas pour saturer les alcalis, l'amblygonite doit se composer de phosphate aluminico-lithique (sodique) et de fluorure aluminico-lithique (sodique) ; la formule la plus probable est la suivante :

$$\left\{\begin{array}{l} \dot{R}^5\,\dddot{P}^3 + \dddot{A}l^5\,\dddot{P}^3 \\ RFl^2 + Al^2Fl^6 \end{array}\right\}$$

Digitized by Google

Ce qui donne pour la composition :

Acide phosphorique,	47,87
Alumine,	28,72
Lithine,	5,76
Soude,	4,98
	87,33
Fluor,	8,36
Aluminium,	3,06
Lithium,	0,51
Sodium,	0,74
	12,67

Phosphate aluminico-lithique.

Lorsqu'on ajoute à une solution de phosphate d'alumine dans la potasse caustique une solution de chlorure de lithium, il se forme un précipité volumineux contenant de l'acide phosphorique, de l'alumine et de la lithine.

Ce composé renferme approximativement 2 at. de lithine, 2 at. d'alumine, 1 at. d'acide phosphorique et 10 at. d'eau. Il peut être exprimé par la formule :

$$2\dot{L}i^3\,\dddot{P} + \dddot{A}l^6\,\dddot{P} + 30\,aq.,$$

ou par :

$$(2\dddot{L}i^3\,\dddot{P} + \dddot{A}l\,\dddot{P} + 15\,aq.) + (5\dddot{A}l\,\dot{H}^3).$$

Phosphates d'alumine.

M. Rammelsberg indique le procédé suivant comme le plus facile pour l'analyse de ces composés.

On dissout la substance dans la quantité nécessaire d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, et on y ajoute ensuite une quantité suffisante de sulfate de potasse qui se dissout facilement en chauffant. Le tout est mélangé avec une assez forte proportion d'alcool très concentré, et abandonné à lui-même pendant quelques heures. Il se dépose de l'alun et du sulfate de potasse, tandis que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique restent en dissolution.

On filtre, on lave avec de l'alcool, et après avoir dissous l'alun dans l'eau, on précipite l'alumine par l'ammoniaque.

Digitized by Google

La liqueur acide, mélangée d'eau et évaporée pour chasser l'alcool, est saturée par l'ammoniaque (il se forme encore un très léger précipité provenant d'une trace d'alumine), et précipitée par du chlorure calcique; on lave le précipité pendant quelque temps, on le redissout dans l'acide hydrochlorique contenant un peu d'alcool, on filtre, et on précipite enfin par l'ammoniaque du phosphate de chaux parfaitement pur :

A. (P^2O^5, Al^2O^3).

Lorsqu'on ajoute à une solution d'alun une solution de phosphate de soude ordinaire :

$$P^2O^5+(2NaO+H^2O),$$

jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, la liqueur filtrée, fortement acide, ne contient plus d'alumine, mais beaucoup d'acide phosphorique.

Le précipité gélatineux exige des lavages prolongés, et se dessèche à l'air en une poudre blanche très légère et très hygroscopique.

Le sel desséché à l'air contient environ 9 at. d'eau; celui desséché au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide en contient soit 8, soit 7, soit 6 at. d'eau. Probablement les composés définis sont les deux suivants :

$$P^2O^5, Al^2O^3+9\ aq.$$

et :

$$P^2O^5, Al^2O^3+6\ aq.$$

	Ac. phosphor.	Alumine.	Eau.
P^2O^5, Al^2O^3+9 aq.	35,03	25,22	39,75
P^2O^5, Al^2O^3+8 aq.	36,65	26,39	36,96
P^2O^5, Al^2O^3+7 aq.	38,43	27,66	33,91
P^2O^5, Al^2O^3+6 aq.	40,39	29,07	30,54

B. $3(P^2O^5)+4(Al^2O^3)$.

En dissolvant le sel précédent dans l'acide hydrochlorique et précipitant par l'ammoniaque, on obtient un précipité bien plus gélatineux et bien plus difficile à laver; desséché à l'air, il contient :

$$3(P^2O^5)+4(Al^2O^3)+18\ aq.$$

Desséché à 100°, il perd 3 at. d'eau, et a pour formule :

Digitized by Google

$3(P^2O^5)+4(Al^2O^3)+15$ aq.

	Ac. phosphor.	Alumine.	Eau.
$3(P^2O^5)+4(Al^2O^3)+18$ aq.	36,81	35,34	27,85
$3(P^2O^5)+4(Al^2O^3)+15$ aq.	38,61	37,06	24,33

En faisant digérer le phosphate d'alumine A avec une solution de carbonate de potasse, il ne se convertit point en alumine, mais en phosphate basique B.

VIVIANITE.

1° *Vivianite de New-Jersey.*

Ce minerai, cristallisé confusément en aiguilles, d'une densité = 2,58, provenait de mullica-hells, et avait été appelée par Thomson *Mullicit*.

Sa composition est :

	1.	2.
Acide phosphorique,	28,40	
Oxide ferreux,	33,91	33,98
Oxide ferrique,	12,06	12,06
Eau,	x	27,49

2° *Vivianite de Bodenmais cristallisée.*

	Composition.
Acide phosphorique,	29,01
Oxide ferreux,	35,65
Oxide ferrique,	11,60
Eau,	23,75

Pour établir la formule de ce minerai, il faut observer qu'il est isomorphe avec l'arséniate de cobalt, qui, d'après les analyses de M. Kersten (*Ann. v. Poggendorff*, t. LX, p. 251), a pour formule :

$As^2O^5, 3(CoO)+8$ aq.

La vivianite a donc été originairement :

$P^2O^5, (FeO)+8$ aq.

Une partie du sel ferreux s'est oxidé et a produit la coloration bleue de ce minerai, qui originairement était blanc. La même chose a lieu avec le phosphate ferreux artificiel, qui, en vertu de son état d'agrégation très divisé, passe encore plus facilement à l'état de sel ferroso-ferrique.

Digitized by Google

La formule de la vivianite doit expliquer la manière dont cette oxidation s'est faite, et on y arrive en y admettant 3 at. d'oxide ferrique, 18 at. d'oxide ferreux, 8 at. d'acide phosphorique et 56 at. d'eau.

$$6(\dot{F}e^3 \dddot{P} + 8\ aq.) + \dddot{F}e^3 \dddot{P}^2 + 8\ aq.)$$

Cette formule fournit la composition suivante :

Acide phosphorique,	29,10
Oxide ferreux,	33,00
Oxide ferrique,	12,22
Eau,	25,68

Le phosphate ferrique :

$$(\dddot{F}e^3 \dddot{P}^2 + 8\ aq.)$$

s'est formé au moyen du phosphate ferreux :

$$(P^2O^5,\ 3FeO + 8\ aq.),$$

en ce que 2 at. de ce dernier ont absorbé 3 at. d'oxigène et ont perdu la moitié de leur eau.

$$2(P^2O^5,\ 3(FeO) + 8\ aq.) = Fe^6O^6 + 2P^2O^5 + 16\ aq.$$
$$[2(P^2O^5),\ 3(Fe^2O^3)] + 8\ aq. = Fe^6O^9 + 2P^2O^5 + 8\ aq.$$

On pourrait aussi représenter la formule de la vivianite par :

$$4(\dot{F}e^3 \dddot{P} + 8\ aq.) + [2(\dot{F}e^3 \dddot{P} + 8\ aq.) + (\dddot{F}e^3 \dddot{P}^2 + 8\ aq.)],$$

en ayant égard à la composition du phosphate ferroso-ferrique bleu artificiel qui ne contient que 2 at. de sel ferreux, et représente le second membre de la formule.

Phosphate ferroso-ferrique.

En précipitant 2 at. (3 part.) de sulfate ferreux par 1 at. (4 part.) de phosphate de soude, on obtient un précipité blanc, et la liqueur filtrée très acide contient beaucoup d'acide phosphorique et encore un peu d'oxide ferreux.

Cette réaction montre que le précipité blanc n'est point :

$$(P^2O^5,\ 2FeO),$$

comme on l'admettait, mais bien :

$$(P^2O^5,\ 3FeO),$$

analogue au sel d'argent.

Digitized by Google

Le précipité blanc, lavé, bleuit rapidement à l'air, et présente, après la dessiccation, une poudre bleue tout-à-fait semblable au phosphate de fer bleu terreux.

Sa composition correspond à la formule :

$$2(P^2O^5, 3FeO + 8\ aq.) + 2(P^2O^5), 3(Fe^2O^3) + 8\ aq.$$

	Expérience.		Calcul.
	1.	2.	
Acide phosphorique,	32,55	29,85	29,83
Oxide ferreux,	20,63	21,95	22,55
Oxide ferrique,	25,58	25,58	25,06
Eau,			22,56

Ce composé artificiel ne diffère de la vivianite qu'en ce que ce minerai contient, pour la même quantité de sel ferrique, trois fois plus de sel ferreux.

Lorsqu'on ajoute à une solution de sulfate ferreux goutte à goutte du phosphate de soude, il ne se forme un précipité qu'à une certaine époque.

La liqueur, filtrée immédiatement et exposée à l'air, dépose peu à peu un précipité blanc-jaunâtre qui a pour formule :

$$(P^2O^5, Fe^2O^3).$$

Probablement il se forme d'abord :

$$(P^2O^5, 2FeO),$$

qui, à l'air, absorbe 1 at. d'oxigène, et se transforme en :

$$(P^2O^5, Fe^2O^3).$$

Phosphate ferrique.

En précipitant un sel ferrique neutre, par exemple le sulfate ferrico-ammonique, par le phosphate de soude, la liqueur filtrée est acide, ce qui prouve que le précipité ne peut point être :

$$3(P^2O^5) + 2(Fe^2O^3),$$

correspondant au phosphate de soude.

Le précipité, qui est très hygroscopique, desséché dans le vide a pour formule :

$$P^2O^5, Fe^2O^3 + 4\ aq.$$

Digitized by Google

Ou peut-être, le sel ayant pu perdre de l'eau par la dessiccation dans le vide :

$$P^2O^5, Fe^2O^3+5\ aq.$$

Pour le précipité obtenu à la température ordinaire.

	$P^2O^5, Fe^2O^3+4\ aq.$	$P^2O^5, Fe^2O^3+5\ aq.$
Acide phosphorique,	38,10	36,35
Oxide ferrique,	42,69	40,73
Eau,	19,21	22,92

Phosphates ferriques basiques.

A. Le sel précédent, dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité par l'ammoniaque à l'aide de la chaleur, fournit un sel basique gélatineux brun clair dont la formule est :

$$2(P^2O^5), 3(Fe^2O^3)+16\ aq.$$

ou bien :

$$2(P^2O^5, Fe^2O^3+10\ aq.)+(Fe^2O^3, 6\ aq.)$$

	Expérience.	Calcul.
Acide phosphorique,	27,36	27,11
Oxide ferrique,	45,29	45,55
Eau,	27,35	27,34

B. En faisant bouillir les deux phosphates ferriques décrits avec de la potasse caustique, le précipité acquiert l'apparence de l'hydrate d'oxide ferrique, mais qui retient constamment de l'acide phosphorique.

Un pareil précipité, analysé à l'état anhydre, avait une composition qui se rapprochait de la formule :

$$P^2O^5, 15(Fe^2O^3).$$

Phosphate de chaux.

En précipitant du phosphate de soude par une solution de chlorure calcique mélangée d'un grand excès d'ammoniaque, le précipité a toujours pour composition :

$$P^2O^5, {}^3CaO.$$

Desséché à l'air, il contient 2 at. d'eau :

$$P^2O^5, 3(CaO)+2\ aq.$$

Digitized by Google

Ce sel est un peu soluble dans des liqueurs contenant des sels ammoniques.

Mais en précipitant du pyrophosphate sodique :

$$(P^2O^5, 2NaO)$$

par un mélange de chlorure calcique et d'ammoniaque, le précipité a pour formule :

$$(P^2O^5, 2CaO).$$

M. Berzélius a montré que :

$$(P^2O^5, 2CaO)$$

se formait également en ajoutant peu à peu le phosphate sodique au chlorure calcique. Au contraire, en versant du chlorure calcique dans le phosphate de soude, et en ne continuant la précipitation qu'autant que la liqueur possède une réaction alcaline, ou bien en ajoutant à du phosphate ammonique ammoniacal le chlorure calcique, le précipité est :

$$3P^2O^5+8CaO,$$

ou bien :

$$2(P^2O^5, 3CaO)+(P^2O^5, 2CaO).$$

Ce sel, une fois formé, n'est transformé que très difficilement par un excès de chlorure calcique en :

$$P^2O^5, 3CaO.$$

Ce dernier sel se forme constamment en versant dans du chlorure calcique en excès un mélange d'ammoniaque et de phosphate ammonique.

$$(P^2O^5, 2CaO)$$

est cristallin ; les deux sels plus basiques sont gélatineux, surtout :

$$(P^2O^5, 3CaO),$$

qui ressemble au fluorure calcique artificiel.

Digitized by Google

Sur quelques sels doubles à bases d'oxides mercureux et mercurique, par Th. Brooks.

(Ann. de Pogg., 1845, numéro 9.)

Nitrate mercuroso-mercurique.

Les nitrates mercureux, neutre ou basique, sont incolores à l'état cristallin; mais conservés pendant un certain temps sous la liqueur dans laquelle ils se sont formés, ils jaunissent peu à peu; il y a oxidation, et l'oxide mercurique formé se combine à l'oxide mercureux non décomposé pour constituer un sel double basique.

M. H. Rose a fait depuis longtemps la remarque que ce sel double jaune se forme rapidement avec dépôt de mercure en faisant bouillir les nitrates mercureux, neutre ou basique, avec de l'eau.

On obtient le sel double très facilement d'après le procédé suivant. On dissout, à l'aide de l'ébullition, 1 part. de mercure dans 1 1/2 part. d'acide nitrique de 1,2 pesanteur spécifique. Le sel commence bientôt à se déposer; en entretenant la liqueur pendant quelque temps à une température voisine de l'ébullition, une nouvelle quantité de sel se dépose. On décante les eaux-mères, qui, traitées de la même manière, déposent encore du sel jaune, mais qui vers la fin est mélangé d'un sel blanc qui est le nitrate mercureux basique.

On purifie le dépôt jaune en l'exprimant fortement entre des feuilles de papier.

Le sel est anhydre; chauffé, sa couleur jaune devient plus foncée; vers 260°, il dégage des vapeurs nitreuses, et se transforme en oxide mercurique.

Sa composition est représentée par la formule :

$$N^2O^5, 2(Hg^2O)+N^2O^5, 4(HgO).$$

Broyé avec du chlorure sodique et de l'eau, la couleur jaune se change en rouge brun. L'eau contient en solution du chlorure mercurique, et de l'acide hydrochlorique étendu, digéré avec le dépôt, en dissout de l'oxide mercurique, et laisse pour résidu du chlorure mercureux.

L'eau froide n'altère point le sel jaune.

L'eau bouillante le décompose en nitrates mercureux et mercurique, qui se dissolvent en partie, et en sels basiques dans deux oxides qui restent insolubles, mélangés avec de l'oxide mercurique et du mercure métallique.

Digitized by Google

Sulfate mercuroso-mercurique.

$$SO^3, 2(Hg^2O)+SO^3, 4(HgO).$$

Ce sel s'obtient en faisant digérer le nitrate précédent à une douce chaleur avec une dissolution de sulfate de soude.

Il a une couleur analogue à celle du nitrate, est insoluble dans l'eau, qui ne le décompose ni à froid, ni même à l'aide de l'ébullition.

Ce sel double contient donc un sulfate mercurique basique différent du turbith minéral, dont la formule est :

$$(SO^3, 3HgO).$$

Phosphate mercuroso-mercurique.

S'obtient en faisant digérer le nitrate avec une solution concentrée de phosphate sodique cristallisé :

$$(P^2O^5, 2NaO+H^2O).$$

Il est d'un jaune plus foncé que le nitrate.

La décomposition n'est pas aussi simple que celle du nitrate par le sulfate de soude; en effet, on trouve de l'oxide mercurique en dissolution dans l'excès de phosphate de soude et dans le nitrate de soude formé.

Le sel contient de l'eau qui ne se dégage point à 100°, mais seulement à une température par laquelle le sel double se décompose lui-même.

L'analyse fournit des résultats différents en faisant usage de sels de préparations différentes.

	1.	2.	3.	4.	5.
Oxide mercureux,	44,56	44,92	44,67	44,25	
Oxide mercurique,	45,15	44,65	44,73	44,64	
Acide phosphorique,	4,56	4,72	4,27	10,09	9,61
Eau (perte).					

Oxalate mercuroso-mercurique.

S'obtient en digérant, entre 30 et 50°, le nitrate avec de l'oxalate de potasse. La liqueur décantée du sel double formé ne contient point de mercure.

Cet oxalate basique est rouge-brun, et se décompose avec la plus grande facilité à une température bien inférieure à 100°, en se

Digitized by Google

changeant en une masse brune-grisâtre contenant beaucoup de mercure métallique.

Le sel double se décompose plus facilement que les oxalates mercureux et mercurique pris isolément.

Notices sur quelques sels de lithine, par Rammelsberg.

(Ann. de Pogg., 1845, numéro 9.)

Ces recherches furent entreprises dans le but de trouver un moyen suffisamment exact pour la détermination et la séparation analytique de la lithine et de la soude.

Oxalate neutre de lithine.

$2[C^2O^3, LiO] + aq.$

S'obtient en dissolvant du carbonate de lithine dans l'acide oxalique jusqu'à neutralisation. Par l'évaporation, le sel se dépose en croûtes cristallines. 1 part. de ce sel se dissout dans 13 part. d'eau à 10° c. Il ne s'effleurit point à l'air. Chauffé à 200°, il perd à peu près la moitié de son eau (4,36 p. c.). A une température supérieure, il se décompose, fond et fournit un mélange de carbonate lithique et de charbon.

Bi-oxalate de lithine.

$2C^2O^3, LiO + 3\ aq.$

S'obtient en ajoutant au sel neutre une quantité d'acide oxalique égale à celle qu'il contient déjà. Ce sel cristallise en tables transparentes assez grandes, mais très irrégulières, qui semblent appartenir au système monoklinoédrique.

Ils ne s'altèrent point à l'air et se dissolvent dans 14,8 fois leur poids d'eau de 10°. A 200°, ils perdent leur eau de cristallisation, en même temps qu'un peu d'acide oxalique, et se comportent ensuite comme le sel neutre.

La formule du sel anhydre à 200° est donc :

$(2C^2O^3 + LiO).$

Carbonate de lithine.

On sait que ce sel se dissout plus facilement dans l'eau chargée d'acide carbonique que dans l'eau pure. Néanmoins le sel qui se

Digitized by Google

dépose d'une pareille solution par l'évaporation spontanée est un sel neutre anhydre, contenant seulement un peu d'eau interposée mécaniquement.

Hyposulfate de lithine.

Ce sel, obtenu par double décomposition du sulfate de lithine par l'hyposulfate barytique, et évaporé au-dessus de l'acide sulfurique, cristallise en masses confuses, un peu déliquescentes et très solubles dans l'eau.

De même que l'hyposulfate sodique, ce sel n'est pas tout-à-fait insoluble dans l'alcool : déjà, au bain-marie, il perd une grande partie de son eau de cristallisation.

Sa formule est :

$$(S^2O^5, LiO+2\ aq.)$$

à l'état cristallisé, et :

$$(S^2O^5, LiO)$$

à l'état anhydre.

Acétate de lithine.

$$C^4H^6O^3, LiO+2\ aq.$$

S'obtient par dissolution du carbonate de lithine dans l'acide acétique, et évaporation à sec au bain-marie.

Formiate de lithine.

$$C^2H^2O^3, LiO+2\ aq.$$

Petites aiguilles, déliquescentes, très solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool. Elles ne perdent point leur eau dans le vide, mais seulement entre 150 et 160°, et deviennent alors opaques. La formule du sel anhydre est :

$$(C^2H^2O^3, LiO).$$

Iodate de lithine.

$$I^2O^5, LiO.$$

Croûtes cristallines, solubles dans 2 part. d'eau, insolubles dans l'alcool. Ce sel fond en le chauffant, dégage de l'oxigène et de l'iode, et laisse un mélange de lithine et d'iodure lithique pour résidu. Il est anhydre.

Digitized by Google

Hyperiodate de lithine.

Petits cristaux peu distincts, assez facilement solubles dans l'eau. L'alcool décompose lentement ce sel, mais sans le dissoudre complétement, en contractant une odeur éthérée.

Chauffé avec l'acide sulfurique, le sel ne se décompose qu'au point d'ébullition de l'acide avec dégagement d'iode.

Par la calcination, il y a dégagement d'iode et d'oxigène, et, en interrompant l'action à une certaine époque, le résidu contient de l'iodate de lithine et de l'iodure.

Iodure de lithium.

Cristaux aciculaires colorés en jaune par l'iode libre, et très déliquescents. Leur formule est :

$$I^2Li+6\ aq.$$

Bromate de lithine.

Sel déliquescent, cristallisé en aiguilles, et s'effleurissant au-dessus de l'acide sulfurique.

Nitrate de lithine.

$$(N^2O^5, LiO).$$

Poudre cristalline anhydre, très déliquescente, extrêmement soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool (beaucoup plus que le nitrate sodique).

Chlorure de lithium.

En dissolvant ce chlorure dans de l'alcool concentré, et abandonnant la solution dans l'exsiccateur au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient des cristaux confus très déliquescents, qui ne contiennent que la moitié d'eau de cristallisation du sel ordinaire.

Chlorure lithique cristallisé dans l'eau :

$$Cl^2Li+4\ aq.$$

Chlorure lithique cristallisé dans l'alcool :

$$Cl^2Li+2\ aq.$$

On ne peut séparer les chlorures de lithium et de sodium par

Digitized by Google

l'alcool presque absolu, celui-ci dissolvant une quantité notable de chlorure sodique.

On arrive au contraire à une séparation suffisamment exacte en employant un mélange de parties égales d'alcool et d'éther ; celui-ci dissout complétement le chlorure de lithium et seulement une trace de sel marin.

Phosphate sodico-lithique.

Le sel double, très peu soluble dans l'eau, fut décrit et analysé par Berzélius, qui lui assigna la formule :

$$P^2O^5, 2NaO + P^2O^5, 2LiO,$$

et indiqua la manière de le précipiter des solutions lithiques.

M. Rammelsberg constata d'abord qu'on n'obtenait jamais avec une quantité de sel lithique la quantité de phosphate double exigée par la formule.

Il analysa ensuite ce phosphate obtenu dans différentes préparations, et le trouva d'une composition extrêmement variable.

D'abord l'oxigène des bases fut toujours trouvé à l'oxigène de l'acide dans le rapport de 3 à 5. Le sel est donc tribasique, et, en effet, même après avoir été calciné fortement, sa solution dans l'acide nitrique faible précipite les sels d'argent en jaune. Il ne peut donc point être converti en pyrophosphate.

La formule générale du sel est :

$$P^2O^5 \left\{ \begin{array}{l} 3NaO, \\ 3LiO, \end{array} \right.$$

et les proportions en peuvent varier extrêmement.

M. Rammelsberg trouva, par l'analyse, des nombres qui correspondaient aux formules suivantes :

$$P^2O^5, 3NaO + 9(P^2O^5, 3LiO)$$
$$P^2O^5, 3NaO + 5(P^2O^5, 3LiO)$$
$$P^2O^5, 3NaO + 4(P^2O^5, 3LiO)$$
$$P^2O^5, 3NaO + 2(P^2O^5, 3LiO)$$
$$2(P^2O^5, 3NaO + 3(P^2O^5, 3LiO).$$

M. Rammelsberg remarqua en outre qu'après avoir évaporé le mélange salin, contenant les phosphates de soude et de lithine, à siccité, et, après avoir repris la masse par l'eau froide, la liqueur filtrée et les eaux de lavage ayant été concentrées et évaporées fournirent une nouvelle quantité plus ou moins considérable de phosphate sodico-lithique.

Digitized by Google

En renouvelant le lavage, on obtint par la même opération une troisième quantité de sel double.

Par toutes ces raisons, on voit que le phosphate sodico-lithique est un sel tout-à-fait impropre pour la détermination quantitative de la lithine.

Pour l'analyse de ce sel double, la méthode suivante fut employée. On le fit dissoudre dans l'acide hydrochlorique, et on précipita l'acide phosphorique par un mélange de chlorure de calcium et d'ammoniaque; le précipité était :

$$(P^2O^5, 3CaO).$$

La liqueur, débarrassée de l'excès de chaux par l'acide oxalique, fut évaporée à siccité, le sel ammoniac chassé par la chaleur, et les chlorures de sodium et de lithium restants séparés au moyen du mélange d'alcool et d'éther.

Sur le xanthokon, par MM. Breithaupt et Plattner.

(Ann. v. Pogg., 1845, numéro 2.)

Le nouveau minerai découvert et décrit cristallographiquement par M. Breithaupt fut analysé par M. Plattner.

Le xanthokon a une couleur tantôt jaune-citron, tantôt brune, un éclat diamantin, et produit des raies jaunes-brunâtres. Il est translucide et cristallise en tables hexagonales excessivement minces; il est cassant, d'une dureté = 2,25 — 3,25; sa densité = 5,158 — 5,191.

Chauffé, il se colore en rouge-carmin, fond et fournit un léger sublimé de sulfure d'arsenic. Chauffé au chalumeau, il donne les caractères du soufre, de l'arsenic, de l'argent et du fer, qui accompagne le minerai en petite quantité à l'état de sulfure de fer.

L'analyse fournit les résultats suivants :

	Xanthokon brun.	Xanthokon jaune.
Argent,	64,181	63,880
Soufre,	21,358	21,798
Arsenic,	13,491	14,322
Fer,	0,970	
	100,000	100,000

On peut en déduire deux formules :

Digitized by Google

1° $3AgS, As^2S^5 + 3AgS, As^2S^3$

2° $3AgS, As^2S^5 + 2[3AgS, As^2S^3]$.

Elles fournissent les compositions calculées suivantes :

	Première formule.	Seconde formule.
Argent,	63,326	63,996
Soufre,	21,991	21,167
Arsenic,	14,683	14,837
	100,000	100,000

Ce minerai renferme donc une combinaison inconnue jusqu'ici en minéralogie, le sulfarséniate d'argent tribasique :

$(3AgS, As^2S^5)$.

Sur la composition du cuban, par Scheidhauer.

(Ann. v. Pogg., 1845, numéro 2.)

Ce minerai, appartenant à la famille des pyrites, et qui possède un clivage hexaédrique, fut trouvé composé de :

Soufre,	34,78
Fer,	42,51
Cuivre,	22,96
Plomb,	traces.
	100,25

M. Scheidhauer en déduit la formule :

$(2FeS + CuS)$,

qui exige :

Soufre,	35,38
Fer,	41,28
Cuivre,	23,34
	100,00

M. Breithaupt, considérant l'analogie du cuban avec la pyrite cuivreuse et la pyrite magnétique, qui d'ailleurs l'accompagnent toujours, y suppose ce cuivre à l'état de sulfure cuivreux Cu^2S, et propose la formule :

$Fe^2S^3 + 6FeS + 2Cu^2S$,

Digitized by Google

qui est moins simple que la première, mais qui correspond mieux avec les résultats de l'analyse.

Sur la composition de la kyrosite, par Scheidhauer.

(Ann. v. Pogg., 1845, numéro 2.)

Cette pyrite, remarquable par la vivacité de son éclat métallique et par sa couleur jaune particulière, se rencontre en masses assez considérables, cristallisées et accompagnées quelquefois par du sulfure de cuivre indigoté.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

	1.	2.	3.	4.
Soufre,		52,21	53,05	
Fer,	45,01	46,00	45,60	45,90
Cuivre,	2,07		1,41	1,60
Arsenic,	0,90		0,93	0,95

On peut les exprimer par la formule :

$$32FeS^2+CuS,$$

dans laquelle une petite quantité de FeS^2 est remplacée par :

$$(FeAs^2).$$

Sur la phosphorescence du diamant, par P. Reiss.

(Ann. v. Pogg., 1845, numéro 2.)

M. Reiss a constaté que le diamant, phosphorescent par insolation, perdait très rapidement sa phosphorescence lorsqu'on le soumettait à l'action des rayons rouges du spectre solaire. Au contraire, les rayons bleus sont ceux qui rendent le diamant le plus lumineux dans l'obscurité.

Un diamant exposé aux rayons bleus pendant dix secondes, et examiné ensuite à travers un verre bleu, restait lumineux pendant sept minutes ; ce même diamant, exposé pendant dix secondes aux rayons bleus, et ensuite pendant cinquante secondes aux rayons rouges, paraissait éteint une minute et demie après l'action de la lumière bleue. Il est probable que la phosphorescence produite par échauffement est également diminuée par l'action des rayons rouges du spectre solaire.

Digitized by Google

Sur la forme cristalline et la composition de la géokronite du val di Castellon, en Toscane, par Kerndt.

(Ann. v. Pogg., 1845, numéro 6.)

Ce minerai se rencontre accompagné de sulfure de plomb capillaire (federerz) dans les mines de plomb du val de Castello décrites par Tozetti et Perres.

M. Kerndt le reçut sous le nom de bournonit; mais ses caractères physiques et sa composition démontrèrent son identité avec la géokronite de Sala analysée par Svanberg.

Sa couleur est d'un gris plombé sur la cassure fraîche, et devient noirâtre par l'exposition à l'air. Il produit une raie d'un gris foncé; il possède l'éclat métallique, une cassure conchoïdale, la dureté de la bournonite et une densité égale à 6,45 — 6,47. Il n'est point très cassant.

Sa forme cristalline, décrite avec détail par M. Kerndt, appartient au système rhombique.

Le minéral, étant chauffé dans un tube ouvert aux deux extrémités, dégage du gaz sulfureux, un peu de soufre, et produit un sublimé blanc volatil d'oxide d'antimoine.

Dans un tube fermé, il se produit un léger sublimé rouge.

Sur le charbon, le minéral fond facilement en un globule qui s'étend peu à peu, se transforme en une masse poreuse, et finit par disparaître peu à peu. Il se dégage des vapeurs grises qui se déposent en blanc sur le charbon.

L'analyse fournit les résultats suivants :

Soufre,	17,324
Plomb,	66,545
Cuivre,	1,153
Fer,	1,735
Antimoine,	9,686
Arsenic,	4,723
	101,166

Ils correspondent à la formule :

$$5PbS \left\{ \begin{matrix} Sb^2S^3 \\ As^2S^3. \end{matrix} \right.$$

qui est également celle de la géokronite de la Sala.

Cette dernière ne se rencontre qu'en masses compactes, tandis

Digitized by Google

que la géokronite du val de Castello est cristallisée, distinctement clivable dans deux directions, plus dure et plus brillante.

M. Svanberg avait indiqué la densité de la géokronite de Sala (Suède) = 5,88. M. Kerndt, en opérant sur 4,16 gr. du même minerai, la trouva = 6,54, de manière qu'il n'existe pas de différence essentielle entre la géokronite de Sala et le minerai de Toscane.

M. Sauvage (*Annales des mines*, t. III, série XVII, p. 525) a décrit un géokronite de Merado, en Galicie (Espagne), dont la densité = 6,63, qui se présente en excroissances mamelonnées, grenues, facilement friables.

Ce minerai est exempt d'arsenic, et a pour formule :

$$(5PbS+Sb^2S^3),$$

ou :

$$(PbS, Sb^2S^3+4PbS).$$

Notice sur plusieurs minerais de Norwége, par Scheerer.

(Ann. de Pogg., 1845, numéro 6.)

Anatase.

La localité de Slidre, dans Valders, qui produisait anciennement les plus beaux cristaux, est presque complétement épuisée. L'anatase s'y montre dans des filons de quartz, renfermés eux-mêmes dans des blocs de schiste argileux isolés. Les cristaux se distinguent par leurs dimensions (il y en a qui ont 40 millim. de longueur sur 19 millim. de largeur), et par leur couleur bleue plus ou moins foncée; lorsqu'ils sont d'une couleur bleue claire, ce qui arrive rarement, ils possèdent une translucidité remarquable; leur forme est la forme ordinaire P avec ou sans face terminale basique. On ne peut en prendre la densité à cause de la présence des cristaux de quartz.

L'anatase de glukken en Merager (Drontheim-Hift) se rencontre dans des circonstances analogues : seulement, le schiste argileux est en masses compactes.

Bergmannite (spreustein).

Il se rencontre en plusieurs endroits, accompagnant la syénite zirconnienne, surtout dans les îles du Langescend-Fyord, près Brevig, et dans le voisinage de Laurvig et de Fredriksvarn. On en dis-

Digitized by Google

tingue surtout deux espèces, dont l'une est blanche et l'autre couleur de chair ou brune, coloration due à la présence d'un peu d'oxide ferrique amorphe interposé. La composition est la suivante :

	Bergmannite colorée.	Bergmannite blanche.
Silice,	47,97	48,12
Alumine,	26,66	26,96
Oxide ferrique,	0,73	0,22
Chaux,	0,68	0,69
Soude,	14,07	14,23
Potasse,	Traces.	Traces.
Eau,	9,77	10,48
	99,88	100,70

La bergmannite n'est donc autre chose qu'un mésotype sodique normal, analogue à ceux de Hogau, de l'Auvergne, etc.

Il en est de même du radiolithe, qui ne se distingue que par une proportion un peu plus notable de potasse. En effet, l'analyse a fourni pour sa composition :

Silice,	48,38
Alumine,	26,42
Oxide ferrique,	0,24
Soude,	13,87
Potasse,	1,54
Chaux,	0,44
Eau,	9,42
	100,31

Ces trois minéraux (bergmannite, radiolithe, mésotype) sont donc identiques, et ont pour formule :

$$(Al^2O^3, SiO^3 + NaO, SiO^3 + 2\ aq.).$$

Ils cristallisent en prismes rhomboïdaux de 91°, 40°, dont la hauteur et le côté sont à peu près comme les nombres 1 et 2. La densité = 2,24 — 2,256.

Beryll (émeraude).

Ce minéral a été trouvé jusqu'ici dans les localités suivantes :

1° A Kjarringoë, dans les Nordlanden. Il est d'un vert foncé et enclavé dans un schiste micacé d'un brun foncé.

Digitized by Google

2° Dans les environs de Frederikshald, près Berbye et Lundestad. Cristaux jaunâtres, enclavés dans le gneiss, et accompagnés de tourmaline, sulfure de molybdène et mica cristallisé.

3° Sur le Satersberg, près Modum (dans le voisinage de l'usine à cobalt). Cristaux et masses compactes analogues aux précédents.

Il s'y trouve en outre la pyrophysalithe, la tourmaline, le grenat, le fer arséniqué ($Fe\ As^2$), le spath fluor, l'albite et le mica.

4° Dans la mine de Solberg, près d'Arendal. Cristaux vert pâle enchâssés dans du granit quartzeux.

5° Dans le voisinage des mines de cuivre de Stromsheien, sur un plateau élevé de 3,000 pieds environ, situé entre Moland, en Tellemarken, et Valle, en Satersdalen. Cristaux opaques, peu développés, d'un jaune légèrement brunâtre, enclavés dans le granit.

6° A Haaoë, près Droback.

7° Près Satre, en Hurum.

8° Près Hettol (?) en Herland.

Les localités 4° et 5° sont très pauvres, et celles 6°, 7°, 8° qui suivent sont assez incertaines.

Les soi-disant berylls de Leurvig et de Frederiksvarn n'étaient autre chose que de l'apatite.

Un fait qui mérite de l'attention, c'est la coexistence fréquente du beryll et de la topaze dans les mêmes localités. On pourrait supposer qu'il y existait primitivement du fluorure de beryllium (glucinium) qui, en contact avec un silicate d'alumine et de la silice, a donné naissance au beryll et à la topaze.

Braunite.

A Botnedale, vallée dans le Tellemark supérieur, on rencontra un minéral en assez grande quantité qui était formé d'oxide manganique anhydre. Il a la couleur de la braunite et est d'une texture cristalline dans des échantillons bien purs. L'analyse donne les résultats suivants :

Oxide manganique,	86,40
Oxide ferrique,	1,57
Silice,	6,22
Eau,	1,98
Gangue,	3,62
	33,79

La gangue et la silice provenaient surtout d'un peu de silicate de

Digitized by Google

manganèse (épidote manganeux) qui accompagne le minerai. Il semble constituer un fort filon dans le quartzit.

Cuivre pyriteux panaché (phillipsite, buntkupfererz).

Ce minerai, assez fréquent en Norwége, se trouve en masses plus considérables dans les mines d'Attens-(Kaafjord), à Aardel, en Bergen-Hift; à Fredriksminde, en Nummadalen, et surtout en Tellemark. Dans cette dernière localité, la roche dominante, le quarzit, contient une formation cuivreuse particulière.

La plupart des filons, dont un grand nombre ont été exploités, ont en général très peu d'étendue; leur épaisseur n'est ordinairement que de quelques pouces, et dépasse ordinairement un pied.

La gangue consiste en quartz; on y rencontre, outre la phillipsite, la chalkosine (cuivre sulfuré vitreux) et quelquefois le cuivre pyriteux. Des minerais accessoires ne sont rencontrés que rarement et en très petite quantité; tels sont le fer oligiste, le spath magnésien, le feldspath, le mica, le spath calcaire, le sulfure de molybdène, le pistazit et la hornblende. Assez souvent le minerai de cuivre est tellement abondant qu'il a éliminé toute la gangue. Un caractère caractérisque de ces filons, c'est l'absence d'un certain ordre dans la disposition des minéraux, le manque de cavité, et, par conséquent, de cristaux bien conformés. — La phillipsite se rencontre encore accompagnée de cuivre pyriteux près Boë, en Satersdalen, dans le gneiss.

Chondrodite.

Dans les environs de Christiansand, sur le côté occidental du Terrisdal-Elv, non loin des endroits connus où l'on trouve le grenat et le vésuvien, on rencontre des grains arrondis, cristallins, d'un minerai couleur de miel, qui possède tous les caractères de la chondrodite, et est enclavé dans du marbre à gros grains.

Ce minerai, chauffé sur la pince de platine, perd en partie sa couleur sans fondre; dans un tube fermé, il donne un peu d'eau; avec le borax, il donne une faible réaction de fer, et avec le sel de phosphore, en outre, un squelette de silice. Avec le bisulfate de potasse, on obtient la réaction de l'acide hydrofluorique.

Dans la *Minéralogie* de Glocker, p. 457, il est dit que la chondrodite se rencontre près d'Arendal; M. Scheerer n'y a point trouvé ce minerai; probablement on a confondu la chondrodite avec la colophonite.

Digitized by Google

Desthène (cyanite).

Ce minerai se rencontre :

1° Sur la presqu'île de Nasodden, près Christiania, accompagné d'apatite cristallisé dans un rognon de quartz, renfermé dans le gneiss.

2° Près de l'usine à cuivre de Dragaas, à quelques lieues de Roraas, accompagné de haurolith. De même près de Roraas.

3° Près de Fredrikshald (Snotsbjergfjeld et Soelbrakaas), dans les rognons quartzeux qui se rencontrent, soit dans le schiste micacé et l'actinote schisteuse à grenats, soit dans le gneiss.

4° Dans le voisinage des mines de cuivre de Salbo.

5° Dans plusieurs mines de Holmegeldfjeld, accompagné de quartz, de fer titané, de mica et de chlorite, dans le gneiss.

Un examen microscopique du cyanite de Najodden a démontré que la couleur ne provient point d'un corps interposé.

Dolomie.

La dolomie se rencontre en plusieurs endroits du diocèse de Vaage, en Guldbrandsdale, comme partie secondaire du terrain primitif. Elle forme des zones dans le schiste talqueux et dans le schiste micacé talqueux. Sa couleur est d'un blanc plus ou moins pur, et sa structure cristalline et à grain fin.

Très souvent on trouve des lamelles de talc dans sa masse.

Sa composition est la suivante :

Carbonate de chaux,	55,88
Carbonate de magnésie,	40,47
Carbonate ferreux,	2,81
	99,16

On remarque que tout le calcaire de transition du territoire de Christiania contient de petites quantités de carbonate magnésique. Cette dernière substance s'est surtout concentrée dans les concrétions calcaires.

Fer oligiste.

Ce minerai est un élément accessoire assez fréquent des roches primitives de la Norwége. On trouve surtout dans le gneiss actinoté et dans d'autres couches amphiboléennes des nids plus ou

Digitized by Google

moins considérables de fer oligiste, accompagné de pistazite compacte et d'albite rose.

C'est ainsi qu'on rencontre ce minerai dans les contrées de Kongsberg et de Modum. Dans cette dernière localité, l'oligiste granulaire forme un dépôt très considérable dans le gneiss, lequel dépôt alimente depuis une série d'années les hauts-fourneaux de Hassel. Un oligiste semblable est exploité à Krageroë. Sur l'île de Langoë, le fer oligiste est accompagné d'albite bien cristallisée, de chlorite, de spath magnésien (dolomie) et de rutile, en couches très considérables, qu'on exploite depuis bien longtemps. Les couches croisent la partie supérieure d'un dépôt d'oxide de fer magnétique.

Dans la mine de Langoë, surnommée Peter Anker, on trouve un oligiste si brillant et d'un éclat métallique si prononcé, que les mineurs l'ont appelé speil malm (minerai à miroir). Il n'est point irisé.

On trouve rarement des cristaux bien développés de ce minerai; ordinairement quelques unes des faces, surtout celle de — oP, sont démesurément agrandies; on en trouvait qui avaient un pied carré de surface. Il produit une raie d'un brun noirâtre et est facilement magnétique, ce qui provient sans doute d'un peu de fer magnétique qui lui est mélangé; il ne contient point de titane.

Dans la mine de Naskil, près d'Arendal, on trouve du fer oligiste granulaire contenant de petites parties et des cristaux isolés d'oxide de fer magnétique.

La formation de transition de Christiania contient du fer oligiste, surtout dans le voisinage de ses points de contact avec le granite de transition. M. Scheerer observa, près des mines d'Eckholt, sur les haldes, des morceaux de breccie, formés de calcaire de transition à arêtes non arrondies, soudés par du quartz, du spath calcaire et du spath fluor; quelquefois ces minerais se rencontraient cristallisés dans des cavités. Tous ces morceaux de calcaire étaient recouverts d'une croûte mince de fer oligiste lamellaire plus ou moins distincte.

Fluorure calcique (spath fluor).

Par les beaux cristaux incolores et transparents des mines de Kongberg, on trouve quelquefois des cristaux groupés de la combinaison O. ∞ O ∞. ∞ O. mOm.

Leur groupement se fait de manière que l'axe principal de l'un des cristaux coïncide avec l'axe secondaire rhombique de l'autre cristal, et puisqu'il n'y a pas révolution de l'un des cristaux sur

Digitized by Google

l'autre, la face ∞ O ∞ de l'un fait avec la face ∞ O de l'autre un angle rentrant de 19°,28′.

Non loin de Kongsberg, sur le lonsknuden, on trouve une couche assez puissante de spath fluor compacte.

Près des mines de Kongs-rud, dans les environs de Drammen, on rencontre un spath fluor verdâtre, violet ou incolore, d'une structure très confuse, dans un schiste ardoisé dur et très calcaire; ce spath se présente en octaèdres dans l'intérieur de petites géodes. Sur les haldes (déblais) des mines d'Eckholt, on trouve du spath violet en dodécaèdres rhombiques.

Sur une certaine étendue de la rive méridionale du Bandels-Vand, en Oevre Tellemark (supérieur), on rencontre des morceaux isolés de ce minerai, provenant d'une breccie de spath fluor qui se trouve disséminée en couches dans le gneiss.

Près des mines de cuivre d'Omdal, on rencontre également dans le gneiss un gisement très puissant de spath fluor.

Or.

Les gisements les plus connus de ce métal sont :

1° Eidsvold, non loin de l'extrémité sud de Mjosen, à neuf et dix lieues au nord de Christiania. On y trouvait l'or en lamelles, en mousse, en parcelles cristallines, renfermé dans des filons ferrugineux de quartz, situés dans le gneiss, et contenant de la pyrite ferrugineuse et cuivreuse, du fer oligiste rouge et cristallisé et du cuivre gris (fahlerz).

2° Mines de Skara, dans le diocèse d'Eger. L'or s'y rencontrait en filons, renfermant de la blende et d'autres minéraux.

La plus grande masse d'or natif pesait avec la gangue 62 marcs, et on en retira 39 marcs d'or pur. Ces deux mines ne sont plus exploitées. L'or a encore été rencontré en petites quantités dans beaucoup d'autres endroits, par exemple près Tinfoss ou Tellemark, dans les mines de cuivre d'Aardale, d'Omdal, en Nummedal, etc.

Spath calcaire.

De beaux cristaux de carbonate de chaux se trouvent dans les mines de Kongsberg, d'Arendal et d'Altens. Il y tapisse les parois des galeries et des géodes.

La forme dominante est le scalénoèdre (R^3), et surtout en cristaux groupés de deux individus, dont les axes principales coïncident, et qui sont contournés de 60° l'un sur l'autre.

On ne trouve que rarement, comme faces de combinaison très

Digitized by Google

secondaires, le scalénoèdre plus aigu R^4, puis — R^3, et quelques rhomboèdres.

Chrysocolle (kreselmalachit).

Ce minerai accompagne le sulfure cuivreux (Cu^2S) (chalkosine) des filons granitiques de Stromsheien. Il remplit des fentes étroites dans le feldspath, le quartz et la chalkosine. Non altéré par l'air, il est d'un bleu verdâtre, translucide et moins dur que le spath fluor. La composition fut trouvée la suivante :

Silice,	35,14
Oxide cuivrique,	43,07
Eau,	20,36
Oxides de fer, d'alumine, potasse, chaux,	1,09
	99,66

Elle correspond à la formule :

$$(3CuO, 2SiO^3+6 \text{ aq.})$$

proposée déjà par M. Kobell pour la chrysocolle de Boguslawsk.

Au bain-marie, cette substance perd à peu près la moitié de son eau ; la densité de la matière desséchée à 100° c. fut trouvée égale à 3,317. Plusieurs traités de minéralogie indiquent une densité de 2,0822, qui se rapporte probablement au minerai desséché à une basse température.

La chrysocolle est probablement une formation parasite provenant de la réaction du sulfate de cuivre (qui lui-même prend naissance par l'altération du sulfure cuivreux) sur le feldspath. Il n'est pas rare de trouver des parcelles de feldspath à moitié décomposées au centre de la chrysocolle.

Chalkosine.

Ce minerai se rencontre dans la formation cuprifère de Tellemark, où il constitue quelquefois seul le filon métallifère. On en trouve des quantités considérables sur le Stromsheien, en Satersdalen. Le gneiss y contient des filons granitiques plus ou moins riches en chalkosine ; quelquefois cette dernière élimine complétement le granit. Le minerai forme tantôt des masses informes dans la gangue, tantôt il constitue des stries rubanées qui s'étendent des bords vers le centre du filon, ou qui émanent d'une masse située au centre et

Digitized by Google

se dirigent vers les bords. Il est tout-à-fait compacte, et sa densité = 5,795.

La chalkosine de la mine de Bygland, quoique possédant la même composition, est feuilletée, et a une densité = 5,521. La chalkosine semble donc être dimorphe ou même trimorphe, puisque le sulfure cuivreux artificiel, d'après M. Mitscherlich, cristallise dans le système tesseral.

Nickeline (nickel arsenical).

On trouve ce minerai avec du spath calcaire et de la hornblende dans une mine de fer d'Ostre-Langoe, dans le voisinage de Krageroë. Sa composition est la suivante :

Arsenic,	54,35
Nickel,	44,98
Fer,	0,21
Cuivre,	0,11
Soufre,	0,14
	99,79

Elle correspond à la formule :

NiAs.

La densité de ce minerai = 7,663.

La nickeline a dû aussi être trouvée extérieurement accompagnée de prehnite et d'un peu d'argent dans la mine de Nodebroe, près d'Arendal.

Magnésite.

On avait considéré le minerai dans lequel se trouvent les cristaux de serpentine d'Arendal comme une dolomie. Mais sa densité considérable 3,065, et son analyse, ont démontré qu'il était une magnésite cristalline (talkspath) qu'on n'avait rencontrée jusqu'ici qu'au Tyrol (Ultenthal), et dans l'État de Vermont dans l'Amérique du Nord.

La composition de la magnésite de Norwége est la suivante :

	1.	2.
Acide carbonique,	52,57	52,66
Magnésie,	46,43	46,22
Oxide ferreux,	0,87	1,12
	99,87	100,00

Digitized by Google

Sulfure de molybdène.

Ce minerai se rencontre souvent, mais en très petite quantité, dans le gneiss, le granit, et surtout la syénite zirconienne des environs de Brevig, Fredriksvarn et Leurvig. Il se rencontre également dans la formation cuprifère de Tellemark, et dans l'une de ces mines (celle de la métairie de Berge, Eidsberg) on le trouve en quantité assez considérable et pur, enchâssé dans le quartz.

Pléonast.

Il se rencontre dans la mine de Hul, près d'Arendal, en octaèdres modifiés par les faces du dodécaèdre rhomboïdal, enchâssés dans le spath calcaire, et accompagnés d'augite verte cristallisée. On trouve également de petits cristaux noirs de cette substance dans le calcaire cristallin à gros grain de Christiansand, accompagnant la chondrodite. On le trouve d'une manière analogue à Amity, en New-York, à Pergas et Lojo, en Findande, et près Aker, en Sudermanland; dans ces trois dernières localités, le pléonast est remplacé par le spinell magnésien bleu.

Quartz.

On a trouvé il y a quelques années dans le quartz d'une formation primitive de gneiss, de la contrée de Modum, de très beaux cristaux de cristal de roche, lesquels tapissent les parois de petites cavernes, et étaient plus ou moins recouverts d'une légère couche d'oxide ferrique; sur le Satersberge, lieu où se rencontre aussi le beryll, on trouve du quartz ayant des faces de clivage rhomboédriques si prononcées qu'on parvient quelquefois à en obtenir des rhomboèdres parfaits.

Rosite.

On trouve, dans un gisement de marbre, près Ormbrakke, en Tellemark, de petits grains roses de la grosseur d'un grain de moutarde, qui ressemblent par leurs caractères extérieurs à la rosite de Suède.

Sa rareté a empêché de l'examiner exactement.

Pierre solaire (sonnenstein).

On en trouve quelques petites parties, légèrement colorées en

Digitized by Google

rouge, dans le granit de Einankjed (en Vallé, Satersdalen, Christiansand-Hift).

Son reflet lumineux n'est point comparable à celui de la belle pierre solaire de Tvedestrand.

Stilbite.

On trouve dans le voisinage de Christiania des fragments de syénite contenant un minerai jaunâtre d'une cristallisation rayonnée. La densité de ce minerai = 2,203, et sa composition est :

Silice,	58,53
Alumine,	15,73
Oxide ferrique,	0,50
Chaux,	7,02
Alcali et magnésie,	3,07
Eau,	17,05
	101,90

La composition et les caractères de ce minerai s'accordent avec ceux de la stilbite :

$$Al^2O^3, 3SiO^3+CaO, SiO^3+6 \text{ aq.}$$

Outre cette substance, les fragments de syénite renferment encore des cristaux d'un sphène brun. Des fragments analogues se trouvent à Langoë, dans le Christianifjord.

Thorite.

Le plus grand morceau de thorite conservé dans les collections de Christiania pèse 54,5. Il semble accompagné presque constamment par un mésotype sodique (bergmannite) cristallisé en longues et minces aiguilles brunes, et dans lesquelles on trouve quelquefois enchâssés de petits grains de thorite.

Recherches sur l'acide camphoramique, la camphonimide, par Laurent.

(Comptes-rendus mensuels de Laurent et Gerhardt, 1845, num. 4 et 5.)

Camphoramate d'ammoniaque.

M. Malaguti, dans son mémoire sur l'acide camphorique (*Ann.*

Digitized by Google

de phys. et de chim., t. LXIV, p. 162), avait fait quelques observations intéressantes sur l'action de l'ammoniaque sur l'acide camphorique anhydre, mais sans en donner la théorie et l'explication. Les recherches de M. Laurent, qui confirment la théorie des acides amidés (voyez le numéro précédent de la *Revue*) sont venues combler cette lacune.

L'acide camphorique ne se combine pas directement avec le gaz ammoniac. Pour faire réagir ces deux corps, on fait dissoudre l'acide camphorique anhydre dans de l'alcool absolu et bouillant, en y ajoutant même un excès d'acide; puis on y fait passer un courant d'ammoniaque, et on laisse refroidir peu à peu la solution.

On obtient au bout de vingt-quatre heures un sel bien cristallisé; l'eau-mère en fournit de nouveau par une douce évaporation. Pour purifier le sel, on le lave rapidement avec un peu d'alcool absolu et on le fait sécher. La formule de ce sel est :

$$(C^{10}H^{22}N^2O^4) \quad [C=75.\ H=6,25.\ N=87,50].$$

Il renferme 1 at. d'eau de cristallisation. Avec cette eau, ce sel est isomère avec le camphorate ammonique :

$$C^{10}H^{22}N^2O^4=C^{10}H^{16}O^4,\ N^2H^6.$$

Mais telle n'est pas sa constitution; traité par le chlorure platinique, il ne lui cède que la moitié de son azote; sa formule est donc :

$$[C^{10}H^{14}O^3,\ NH^3]+NH^3+H^2O.$$

La solution renfermant un excès de chlorure de platine peut être évaporée sans qu'il se forme de précipité platinique; si on dessèche trop fortement, on obtient, au lieu de l'acide camphorique, une matière vitreuse (camphorimide).

Acide camphoramique.

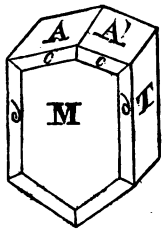
En versant de l'acide hydrochlorique dans une dissolution chaude et concentrée de camphoramate d'ammoniaque, on obtient un dépôt sirupeux; au contraire, en employant une solution étendue de ce sel, en y versant l'acide hydrochlorique et évaporant à une douce chaleur, on obtient l'acide camphoramique cristallisé. Pour purifier cet acide, on le fait dissoudre dans l'alcool faible, et on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. Il se forme de très beaux cristaux.

L'acide camphoramique est incolore, assez soluble dans l'eau

Digitized by Google

chaude, beaucoup moins dans l'eau froide. Si l'on en met une goutte saturée à chaud sur le porte-objet du microscope, on voit une très jolie cristallisation se former : ce sont d'abord des rhombes parfaits traversés par deux diagonales ; puis les angles aigus se tronquent, de sorte que les rhombes s'allongent peu à peu dans le sens de la petite diagonale.

Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau ; il y cristallise en gros prismes droits rectangulaires, transparents et parfaitement nets. Les deux bases sont remplacées par deux faces AA′, qui reposent sur les deux pans opposés T ; les six arêtes des faces hexagonales sont légèrement tronquées.



AA′ = 114°,30
AT = 122°,45
Ac = 155°
Md = 131°,40

Lorsqu'on en fait fondre une petite quantité sur une feuille de verre, il cristallise en partie en rhombes par le refroidissement. Le reste se solidifie lentement, en donnant une matière vitreuse transparente, mais qui n'est plus de l'acide camphoramique.

Dissous dans l'ammoniaque, il régénère le camphoramate d'ammoniaque.

L'analyse a conduit à la formule suivante :

$$C^{10}H^{17}NO^3 = C^{10}H^{14}O^3, NH^3.$$

Elle représente 1 équiv. d'acide camphorique anhydre + 1 éq. d'ammoniaque.

Camphoramate de plomb.

En mélangeant des dissolutions alcooliques bouillantes et concentrées de camphoramate ammonique en excès et d'acétate de plomb, il se dépose, par le refroidissement, de petites aiguilles de camphoramate de plomb. On les lave rapidement et on les dessèche. Le sel est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. La formule est :

$$C^{10}H^{16}O^3NPb = C^{10}(H^{12}Pb)O^3, NH^3 \left\{ \begin{array}{c} \text{Oxide plombique} \\ = Pb^2O. \end{array} \right\}$$

Camphoramate d'argent.

En mêlant des solutions alcooliques bouillantes et concentrées de

Digitized by Google

camphoramate d'ammoniaque et de nitrate d'argent, on n'obtient pas de précipité. Par le refroidissement, la liqueur se prend en une gelée translucide qui, examinée au microscope, offre un réseau d'aiguilles très longues et si minces qu'elles sont à peine visibles à un grossissement de 300. Ce sel, après avoir été lavé avec de l'alcool absolu exprimé, puis desséché, contient 34,7 d'argent (35,1 p. c. calcul).

Sa formule est donc :

$$C^{10}H^{16}O^{3}NAg = C^{10}(H^{13}Ag)O^{3}, NH^{3}.$$

Camphorimide.

Ce composé peut s'obtenir, soit en chauffant à 150 ou 160° du camphoramate d'ammoniaque, soit en distillant ce sel, soit encore en fondant ou en distillant l'acide camphoramique.

Lorsqu'on fond à 150° ce sel ammoniacal, il se dégage de l'eau et de l'ammoniaque. Il reste une matière incolore qui se solidifie par le refroidissement sans cristalliser. Pour la purifier, on la fait dissoudre dans l'alcool bouillant, elle cristallise alors par le refroidissement.

La camphorimide est incolore, volatile à une très haute température; elle distille sans altération. Une partie de sa vapeur se condense sous forme d'une poudre blanche qui, examinée au microscope, présente des feuilles de fougère, dont les folioles paraissent être terminées par des dodécaèdres rhomboïdaux.

Elle se dissout facilement dans l'alcool bouillant, et elle cristallise, par le refroidissement, en feuilles de fougère élégantes. Si le refroidissement est très lent, elle donne des tables hexagonales très allongées et obliques.

Si l'on évapore sa dissolution dans l'alcool faible, elle se dépose peu à peu sous la forme d'une matière gommeuse transparente, qui se solidifie au bout de vingt-quatre heures en tubercules opaques. Sa solution alcoolique, bouillie avec la potasse, laisse dégager de l'ammoniaque.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré à l'aide d'une douce chaleur; en versant quelques gouttes d'eau dans l'acide, il se forme un dépôt blanc cristallin qui, examiné au microscope, présente des groupes de six pyramides aiguës, opposées base à base suivant les trois axes de l'octaèdre régulier.

Sa formule est :

$$C^{10}H^{15}O^{2}N.$$

Digitized by Google

La camphorimide peut se représenter :

1° Par le camphoramate d'ammoniaque, moins 2 at. d'eau et 1 at. d'ammoniaque :

$$C^{10}H^{22}O^4N^2 - H^4O^2 - NH^3 = C^{10}H^{15}O^2N.$$

2° Par le camphoramate d'ammoniaque anhydre, moins 1 at. d'eau et 1 at. d'ammoniaque :

$$C^{10}H^{20}O^3N - H^2O - NH^3 = C^{10}H^{15}O^2N.$$

3° Par l'acide camphoramique, moins 1 at. d'eau :

$$C^{10}H^{17}NO^3 - H^2O = C^{10}H^{15}NO^2.$$

4° Par le camphorate acide d'ammoniaque, moins 2 at. d'eau :

$$C^{10}H^{16}O^4, NH^3 - H^4O^2 = C^{10}H^{15}NO^2.$$

Anhydro-camphorates.

M. Malaguti a examiné les combinaisons que forme l'anhydride camphorique avec l'oxide de cuivre et la potasse, et il s'est assuré que ces deux sels ont la même composition que les camphorates ordinaires de cuivre et de potasse, mais qu'ils possèdent des propriétés très différentes.

M. Laurent, ayant fait bouillir un lait de chaux avec l'anhydride camphorique, obtint, par l'évaporation, des pellicules blanches d'un sel renfermant 20,1 de chaux ou 14,3 de calcium. Ce sel, qui ne s'était déposé que d'une dissolution très concentrée, ayant été repris par l'eau bouillante, paraissait être devenu insoluble. Après une longue ébullition, la liqueur ayant été filtrée ne déposa rien par le refroidissement.

En y versant de l'alcool, il se forma sur-le-champ un précipité blanc, composé d'aiguilles microscopiques, renfermant 19,7 de chaux ou 14 de calcium. L'analyse correspondait à la formule :

$$C^{20}H^{27}O^7Ca^3.$$

On peut la représenter par 1 at. de camphorate de chaux + 1 at. d'anhydride camphorique, dont 1 at. d'hydrogène serait remplacé par son équivalent de calcium :

$$C^{10}H^{14}Ca^2O^4 + C^{10}(H^{13}Ca)O^3.$$

L'anhydride camphorique paraît donc être susceptible de jouer, comme l'anhydride isatinique (isatine), le rôle d'un acide hydraté.

On parviendra probablement à obtenir avec l'anhydride campho-

Digitized by Google

rique des composés analogues aux isatites, sels peu stables, et qui absorbent facilement 1 at. d'eau (H^2O) pour se convertir en isotates.

TABLEAU DE LA SÉRIE CAMPHORIQUE.

Radicaux.

R. fondamental,	$C^{10}H^{18}$
Analcide, camphre,	$C^{10}H^{16}O$
Halides,	$C^{10}H^{15}ClO$
—	$C^{10}H^{14}Cl^2O$
—	$C^{10}H^{18}Cl^6O$.

Prologénides.

Hydride, camphre de Bornéo,	$C^{10}H^{16}O+H^2$
Hyperhalide, brom. de camphre,	$C^{10}H^{16}O+Br^2$
Anhydride, camphorique,	$C^{10}H^{14}O^2+O$
Amide x,	$C^{10}H^{16}Ad+O$
Bi-amide, camphoramide,	$C^{10}H^{14}OAd^2+O$
Imide, camphorimide,	$C^{10}H^{14}OIm^2+O$

Sels monobasiques.

Acide campholique,	$C^{10}H^{18}+O^2$
Campholates,	$C^{10}H^{17}M+O^2$
Acide camphoramique,	$C^{10}H^{15}OAd+O^2$
Camphoramates,	$C^{10}H^{14}MOAd+O^2$

Sels bibasiques.

Acide camphorique,	$C^{10}H^{16}O+O^3$
Camphorates,	$C^{10}H^{14}M^2O+O^3$
Acide camphovinique,	$\left\{\begin{array}{l} C^{10}H^{15}H+O^3 \\ C^2H^4 \end{array}\right.$
Camphovinates,	$\left\{\begin{array}{l} C^{10}H^{14}MH+O^3 \\ C^2H^4 \end{array}\right.$

Digitized by Google

Sels des prométallides.

Hydrochlorate de camphre, $ClH+C^{10}H^{16}O$

Nitrate de camphre, $NO^{2}H+C^{10}H^{16}O$

Homodesmide.

Anhydro-camphorate calcique, $\begin{cases} C^{10}H^{14}Ca^{2}O+O^{3} \\ C^{10}(H^{13}Ca)O^{2}+O. \end{cases}$

[*Note.* Ces formules sont représentées dans la notation proposée par M. Gerhardt (*Précis de chimie organique*, t. I, introduction). L'équivalent des métaux y est divisé par 2.]

Dans la notation ordinaire, la formule attribuée à l'acide camphorique se représente par $C^{10}H^{14}O^{3}+H^{2}O$; par la distillation, il perd $H^{2}O$ en donnant l'anhydride camphorique.

Cet anhydride ne possède aucune des propriétés qu'il devrait avoir d'après la théorie des hydracides. En effet, il ne régénère pas l'acide hydraté quand on le dissout dans l'eau; il ne forme pas avec les bases les camphorates ordinaires.

D'un autre côté, M. Gerhardt a démontré qu'il n'existait (dans l'ancienne notation) aucun corps renfermant un nombre impair d'oxigène. L'anhydride camphorique doit donc se représenter par $C^{20}H^{28}O^{6}$, c'est-à-dire que l'acide camphorique est bibasique.

Si l'on jette un coup d'œil sur toutes les combinaisons que les acides anhydres forment avec l'ammoniaque, l'aniline, les carbures hydriques, les alcools, etc., on voit qu'elles appartiennent toutes à une même classe, dans laquelle on peut faire de grandes subdivisions bien caractérisées, et qu'elles sont toutes soumises à la loi de M. Gerhardt, c'est-à-dire que leur capacité de saturation est égale à la somme des capacités de saturation des corps composants moins une.

Pour les combinaisons ammoniacales, on a, par exemple :

Acide carbamique,	$CO^{2}+H^{3}N=1$
Acide sulfamique,	$SO^{3}+H^{3}N=1$
Acide oxamique,	$C^{2}O^{3}+H^{3}N=1$
Acide camphoramique,	$C^{10}H^{14}O^{3}+H^{3}N=1$
Acide lactamique,	$C^{6}H^{10}O^{5}+H^{3}N=1$

Digitized by Google

Acide isamique,	$2(C^8H^5NO^2)+H^3N=1$
Acide chlorisamique,	$2(C^8H^4ClNO^2)+H^3N=1$
Acide bichlorisamique,	$2(C^8H^3Cl^2NO^2)+H^3N=1$.

Ce tableau est semblable au suivant :

Acide sulfovinique,	$SO^3+C^2H^6O=1$
Acide carbovinique,	$CO^2+C^2H^6O=1$
Acide sulfonaphtalique,	$SO^3+C^{10}H^8=1$
Etc.	

L'anhydride isatinique ou l'isatine correspond à un acide monobasique; il en est de même de l'anhydride lactique avec la formule ordinaire : aussi faut-il 2 éq. de ces anhydrides pour former avec 1 éq. d'ammoniaque un acide amidé monobasique.

L'acide lactique anhydre est probablement un *acide* capable d'échanger 1 éq. d'hydrogène contre 1 éq. métallique.

On aurait ainsi des lactates. Les sels s'obtiendraient peut-être en traitant l'acide lactique anhydre par les alcalis sous l'influence de l'alcool absolu. Ils seraient analogues à l'anhydro-camphorate de chaux ou aux tartrates et tartrélates.

Sur une réaction facile pour reconnaître le benzol, par Hofmann.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woeh., 1845, numéro 8.)

Cette réaction repose sur la transformation du benzol en aniline, et sur la coloration que produit cette dernière avec le chlorure de chaux.

On distille les matières dans lesquelles on soupçonne la présence du benzol C^6H^6, successivement avec un acide et un alcali, pour retenir les substances basiques et acides, et on recueille surtout ce qui passe entre 80 et 120°. On traite le produit par l'acide nitrique fumant, qui transforme le benzol (C^6H^6) en nitrobenzide :

$$(C^6H^5NO^2),$$

On ajoute de l'eau, et on agite le tout avec la moitié de son volume d'éther, qui s'empare de la nitrobenzide. La solution éthérée est mélangée de son volume d'alcool et d'acide hydrochlorique, et on y projette du zinc grenaillé. L'hydrogène qui se dégage réagit à l'état naissant sur la nitrobenzide et la transforme en aniline :

$$\underset{\text{Nitrobenzide.}}{C^6H^5NO^2+H^6} = \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^7N}+H^4O^2.$$

Digitized by Google

On ajoute alors un excès de potasse caustique, et on enlève l'aniline mise en liberté en agitant de nouveau avec de l'éther.

La solution éthérée, évaporée sur un verre de montre, donne, avec une solution de chlorure de chaux, une coloration pourpre qui est le caractère distinctif de l'aniline.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE ET PATHOLOGIQUE.

Composition de l'urine de tortue, par M. Marchand.

(Journ. f. prakt. Chemie, 1845, numéro 4.)

L'urine provenait d'une *testudo tabulata* qui n'avait rien mangé pendant plusieurs mois; la vessie, très distendue, renfermait 86, 8 gr. d'un liquide jaunâtre, trouble, qui, évaporé, donna 5 p. c. de résidu solide.

Ce résidu contenait d'après l'analyse 34,7 p. c. d'acide urique, 13 p. c. d'urée, et en outre des sulfates, phosphates et chlorures à base de soude, de chaux et de magnésie.

Cette urine était donc très riche en acide urique, tandis que MM. Muller et Magnus (Muller's *Archiv. der physiologie*, 1835, § 214) n'en avaient pas trouvé dans l'urine d'une *testudo nigra*, circonstance exceptionnelle qui avait été sans doute provoquée par l'état maladif de cet animal.

Analyses de guano, par M. Kersten.

(Journ. f. prakt. Chemie, 1845, numéro 6.)

1° *Guano du Pérou.* Poudre humide, brune, d'une forte odeur ammoniacale, contenant beaucoup de parcelles d'une matière blanche, terreuse. La matière organique, destructible par la chaleur, contenait de l'acide oxalique, 3,2 p. c. d'acide humique et 2,7 d'acide urique.

2° *Guano du Pérou.* Semblable au précédent, mais contenant quelques débris de plumes noirâtres. Sur les 35 p. c. de matière organique destructible par la chaleur, il y avait de l'acide oxalique, 3,2 d'acide humique, et seulement des traces d'acide urique.

3° *Guano d'Afrique de Ischaboe.* Poudre brune-noirâtre devenant jaune par la dessiccation, d'une odeur particulière, légèrement ammoniacale, très hygroscopique. Sur les 39,5 p. c. de matière orga-

Digitized by Google

nique, il y avait de l'acide oxalique, 6,5 p. c. d'acide humique et des traces d'acide urique.

Les résultats de l'analyse furent les suivants :

	1.	2.	3.
Matière organique,	36,5	35,0	39,5
Ammoniaque,	8,6	7,5	9,5
Phosphates de chaux et de magnésie,	20,5	22,5	17,5
Phosphates, chlorures et sulfates de potasse et de soude,	6,5	8,2	7,3
Sable quartzeux,	1,5	2,0	1,3
Eau,	26,0	25,0	25,0
	99,6	100,2	100,1

Ces trois sortes de guano possèdent une composition analogue. Elles ne contiennent que des quantités très petites d'acide urique; le guano d'Afrique est plus riche en ammoniaque et en substances capables de fournir de l'ammoniaque, ainsi qu'en humine et en acide humique. Ces substances étant solubles dans l'eau, il se pourrait que l'action de ce dernier guano sur la végétation fût plus prompte, mais pût être aussi moins persistante que celle des guanos du Pérou.

Analyse du guano d'Afrique, par MM. Francis, Ure et Teschemachen.

(Chem. gazette, mai 1844.)

Ce guano provenait des îles situées près d'Angra Pequenâ, sur la côte occidentale de l'Afrique.

Analyse de Francis.

Sels volatils, tels qu'oxalate d'ammoniaque, chlorure ammonique, carbonate ammonique et substance organique combustible, contenant 5,5 p. c. d'acide humique, de l'acide urique, de la matière extractive et 9,7 d'ammoniaque,	42,59
Eau,	27,13
A reporter	69,72

Digitized by Google

Report	69,72
Résidu insoluble dans l'acide nitrique, formé surtout de sable,	0,81
Phosphates de chaux et de magnésie,	22,39
Sels alcalins, surtout phosphates, chlorures et peu de sulfates (principalement de potasse),	7,08
	100,00

Analyse d'Ure.

Matière organique animale combustible, contenant 3 part. d'acide urique,	37,0
Ammoniaque, surtout à l'état de phosphate et 4/10 à l'état de carbonate,	9,5
Phosphates terreux (chaux, magnésie),	18,5
Silice,	0,5
Sels alcalins fixes, surtout de potasse,	6,5
Eau,	28,5
	100,0

Analyse de Teschemachen.

Sels ammoniacaux volatils, tels qu'oxalates, phosphates et humates, et matière organique animale contenant 5 p. c. d'ammoniaque,	52
Sels alcalins fixes, surtout chlorures, sulfates et phosphates de potasse,	11
Phosphates de chaux et de magnésie,	32
Eau,	30
Matières terreuses,	2
	100

Il contient 4 p. c. d'acide humique.

Sur la composition de différentes espèces de guano d'Amérique, par Denham Smith.

(Memoirs of the Chemical Society, vol. II, p. 140.)

Le guano de l'Amérique du Sud est surtout de trois sortes qui, ordinairement, sont mélangées.

Digitized by Google

La majeure partie de la première consiste en une masse humide, pulvérulente, de couleur brune, dans laquelle se trouvent des masses concrétionnées qui possèdent presque toujours une couleur plus claire; quelques unes de ces masses sont légères et faciles à écraser avec les doigts; souvent elles laissent paraître sur la cassure des cristaux blancs soyeux; d'autres masses, au contraire, sont bien dures, d'une couleur blanche sale et d'une texture uniforme.

La deuxième espèce se compose de concrétions volumineuses pesant souvent quelques kilogrammes; leur cassure présente un aspect variable : tantôt elles ne sèmblent être que des masses cohérentes de l'espèce précédente, tantôt elles montrent des couches superposées diversement colorées.

La troisième espèce se présente en masses irrégulières et pesantes, comparativement aux autres variétés : aussi ont-elles reçu des ouvriers les noms de pierreuses. Cette espèce possède une cassure cristalline, assez semblable à celle d'un sel fondu très impur.

Les analyses du docteur Smith ont été faites avec beaucoup de soin. Il épuisa le guano d'abord par de l'eau froide, puis par de l'eau bouillante, analysa ces extraits, et enfin le résidu.

Les numéros I et II se rapportent à la première espèce de guano; les numéros III et IV à la deuxième espèce; le numéro V à la troisième espèce.

L'énorme différence qu'on observe dans la composition de ces trois espèces de guano explique suffisamment les résultats différents qui ont été observés dans l'emploi de cet engrais si recherché.

Digitized by Google

A. *Matières solubles dans l'eau froide.*

	I.	II.	III.	IV.	V.
Eau,	222,00	215,10	204,20	106,66	77,00
Sulfate de potasse avec trace de sulfate de soude	80,00				
Sulfate de soude,		37,90	239,44	12,23	191,77
Phosphate de potasse,		20,02	77,32	14,94	49,47
— d'ammoniaque,	63,3	30,06	61,24		
— de soude,					3,60
— de chaux,		12,56			
Oxal. d'ammoniaque,	74,0	100,38	93,9	Traces.	
— de soude,					105,63
Chlorure potassique,					41,63
— sodique,			29,22	9,50	286,31
— ammonique,	25,5	35,22		4,43	30,30
Matière organique,	15,00	61,74 combinée à de l'eau.	6,68	2,40	25,53 combinée à de l'eau.

B. *Matières solubles dans l'eau chaude.*

Phosphate de chaux,	1,86	2,88		11,37 avec traces de magnésie.	1,10
— de soude,	1,20 (?)	1,28 (?)		Traces.	
—ammoniaco-magnés.,	5,64	4,04	7,84 avec traces de P^2O^5, NaO.		1,33
Acide urique,	25,16				
Urate ammonique,	154,18	25,12			
Matière organique,	11,80 avec de l'eau.	6,38	8,60	10,00	7,56 avec de l'eau.

C. *Résidu insoluble dans l'eau.*

Phosphate de chaux,	197,50	192,00	62,70	664,47	131,13
- magnésique,	20,30	19,84 avec traces d'ammoniaque.	8,74	30,56	25,80
Oxalate de chaux,	25,60	107,26	109,58		
Sable, etc.,	15,60	16,48	7,20	20,43	4,20
Ox. de fer et alumine,					1,50
Humus et autres matières organiques,	26,36	20,60	8,62	29,73	18,36
Matière organique,	34,56 avec l'eau.	11,40			
Eau,		42,40	49,74	80,60	
Perte,	0,44	1,50	4,98	2,68	
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00

Digitized by Google

[*Nota.* Il est difficile de concevoir l'existence simultanée en solution (numéro II, matières solubles dans l'eau froide) de phosphate calcique et d'oxalate ammonique. E. K.]

Sur l'hématine privée de fer, par Mulder.

(Scheikund. Onderzoek, II, Deel. 2, Stuk., p. 138.)

M. Samson a le premier annoncé l'existence de la matière colorante du sang débarrassée de fer. Les expériences furent admises par quelques chimistes et rejetées par d'autres, de manière qu'il régnait beaucoup d'incertitude sur ce point dans la science. M. Van Goudoever, sous la direction de M. Mulder, examina la question de plus près.

Il résulte de ses recherches qu'on peut effectivement, en suivant le procédé de M. Samson, obtenir une hématine exempte de fer, mais que, par contre, on ne parvenait plus à la débarrasser d'acide sulfoprotéique.

On obtient constamment une combinaison bien définie d'hématine avec l'acide sulfoprotéique, qui a pour formule :

$$C^{44}H^{14}N^{6}O^{6}+C^{40}H^{62}N^{10}O^{12},SO^{3}+4\ aq.$$

M. Mulder chercha alors à séparer le fer de l'hématine pure, dont la formule est :

$$C^{44}H^{14}N^{6}O^{6}Fe.$$

Une digestion prolongée pendant plusieurs jours de la matière colorante dans de l'acide hydrochlorique chauffé à 80°, et même à l'ébullition, n'enlève pas trace de fer à l'hématine bien préparée, c'est-à-dire ne contenant point d'oxide de fer mélangé mécaniquement.

Desséchée à 120°, 1,370 gr. renfermaient 0,130 d'oxide de fer, c'est-à-dire 9,49 p. c.

Pour obtenir la séparation du fer, il faut broyer de l'hématine très divisée avec de l'acide sulfurique pur et concentré (SO^3, H^2O), abandonner le tout dans un vase fermé pendant plusieurs jours, et le délayer ensuite dans beaucoup d'eau. Il se dégage des bulles d'hydrogène en quantité assez considérable, ce qui prouve que le fer n'existe point à l'état d'oxide en combinaison avec l'hématine. Le liquide filtré a une couleur rouge clair, et ce cyanure

Digitized by Google

ferroso-potassique y indique la présence d'une quantité considérable de fer.

La poudre, d'une couleur foncée, qui restait sur le filtre fut lavée d'abord avec l'acide sulfurique étendu, et ensuite avec de l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne continssent plus de fer; elle fut ensuite desséchée à 120° et soumise à l'analyse.

On y trouva par l'incinération 5 p. c., à peu près la moitié de la quantité d'oxide de fer qui se trouve en proportion constante dans l'hématine bien préparée; ce résultat prouvait que la moitié seulement de l'hématine avait été attaquée par l'acide sulfurique.

Si maintenant le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxigène étaient restés inaltérés, et si réellement le fer avait été à l'état de fer métallique dans la combinaison, on devait obtenir par l'analyse 68 p. c. pour le carbone, et 5,5 p. c. pour l'hydrogène. En effet, les nombres fournis par l'analyse furent :

Carbone,	68,30
Hydrogène,	5,67

L'hématine dont l'analyse avait fourni ce résultat fut de nouveau bien pulvérisée et broyée avec de l'acide sulfurique concentré; le mélange, abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, fut ensuite mêlé à de l'eau filtrée.

Il y eut de nouveau dégagement d'hydrogène; la liqueur filtrée contenait une quantité notable de fer; le résidu coloré, bien lavé et desséché à 120°, ne contenait plus qu'une quantité presque imperceptible de fer; soumis à l'analyse, il fournit les nombres suivants :

	Trouvé.	Calcul.	Atomes,	
Carbone,	70,18	70,49	44	3363,14
Hydrogène,	5,92	5,76	44	274,55
Azote,		11,16	6	531,11
Oxigène,		12,59	6	600,00
				4768,80

Cette hématine peut donc être considérée comme exempte de fer; les quatre éléments inorganiques y sont restés sans altération, et le fer leur a été enlevé par l'acide sulfurique sans remplacement.

Ces faits confirment donc les expériences de Samson, quoique d'après sa méthode on n'obtienne point l'hématine non ferrugineuse à l'état pur, mais toujours en combinaison avec l'acide sulfoprotéique. Ils démontrent en outre la quantité constante de fer dans l'hématine ordinaire, dont MM. Simon et Lecanu paraissent dou-

Digitized by Google

ter, et confirment les formules établies par M. Mulder pour l'hématine :

Hématine ferrugineuse	$[C^{44}H^{44}N^{6}O^{6}Fe]$
Hématine sans fer	$[C^{44}H^{44}N^{6}O^{6}]$.

Cette dernière hématine possède quelques propriétés différentes de celle de l'hématine ferrugineuse; elle est moins soluble que celle-ci dans l'alcool sulfurique ou ammoniacal.

Mais la couleur est restée intacte ; elle appartient à la combinaison des éléments organiques, et ne dépend pas de la présence du fer ; sa couleur est le violet foncé.

Les autres propriétés sont les mêmes pour les deux espèces d'hématine.

Analyse de dents fossiles du rhinoceros minutus, par Meyer.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woehl., 1845, numéro 6.)

Les dents, qui étaient des dents molaires, provenaient de la collection du professeur Klipstein; le fluor fut déterminé d'après la méthode de M. Woehler (*Ann. de Poggendorff*, t. LVIII, p. 87).

Les résultats de l'analyse furent :

Chaux,	47,90
Magnésie,	0,52
Oxide ferrique,	1,36
Potasse,	0,45
Soude,	0,93
Acide phosphorique,	39,22
Acide sulfurique,	1,43
Fluor,	2,10
Acide carbonique,	2,03
Matière organique,	4,90
	100,84

Sur l'acide bézoarique, par Merklein et Woehler.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woeh., 1845, numéro 8.)

Les concrétions animales connues sous le nom de bézoards peuvent être divisées, suivant leur nature chimique, en trois classes :

Digitized by Google

1° Bézoards formés de phosphate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien ;

2° Bézoards formés d'acide lithofellique ;

3° Bézoards formés d'un acide particulier, l'acide bézoarique.

Ces derniers bézoards, qui comprennent les bézoards orientaux proprement dits, ont une couleur vert-olive foncé, quelquefois brune et marbrée, une forme ovoïde ou rénale, une surface lisse, comme polie ; ils sont cassants, et montrent dans l'intérieur une structure schisteuse, en zones concentriques. La cassure présente une structure écailleuse un peu cristalline. Ils contiennent ordinairement dans l'intérieur un corps étranger, accidentel, ayant servi de noyau ; leur odeur est légèrement ambrée et musquée. Les bézoards d'acide lithofellique chauffés fondent facilement, tandis que l'acide bézoarique est infusible, se charbonne et se couvre de paillettes cristallines jaunes brillantes.

Pour préparer l'acide bézoarique pur, la méthode suivante est la plus avantageuse. On réduit les bézoards en poudre fine, et on les traite par un léger excès d'une solution moyennement concentrée de potasse ou de soude caustique, en opérant dans un vase bien bouché entièrement rempli, et qu'on agite fréquemment. Il faut soigneusement éviter le contact de l'air, l'influence de la chaleur et celle de l'action prolongée d'un trop grand excès d'alcali. La solution a une couleur jaune-safran foncée. Dès qu'elle s'est clarifiée, on la décante au moyen d'un siphon rempli d'eau dans un vase rempli d'acide carbonique, et on y fait passer immédiatement un fort courant de ce gaz. La majeure partie de l'acide bézoarique se dépose alors à l'état de bézoarate neutre potassique.

Ce sel de potasse forme un précipité épais, d'abord presque incolore, mais qui prend bientôt une couleur vert-grisâtre. On le lave plusieurs fois à l'eau froide, sans le remuer, et on l'exprime fortement. Le liquide écoulé est d'un brun jaune ou verdâtre, et contient encore un peu d'acide bézoarique qu'on précipite immédiatement par l'acide hydrochlorique, avant qu'il soit détruit par l'oxigène de l'air. Cet acide impur est purifié en répétant le procédé décrit.

Le sel de potasse est redissous dans de l'eau bouillie, presque bouillante ; la solution est jaune-verdâtre ; on la décante d'une poudre pesante, verdâtre ou jaune, qui est le sel anhydre, et qui reste en quantité d'autant plus considérable qu'on a échauffé plus fortement et plus longtemps la liqueur avec le sel de potasse non dissous. Ce sel, mis en contact avec de l'eau chaude pure, se dissout lentement et complétement.

La solution refroidie dépose à la longue, quelquefois seulement au

Digitized by Google

bout de quelques jours, une masse volumineuse, cristalline, qu'on filtre, qu'on fait égoutter et qu'on exprime.

Pour obtenir l'acide bézoarique pur, on dissout ce sel de potasse purifié dans de l'eau bouillante, et on y ajoute de l'acide hydrochlorique étendu. L'acide se précipite, on le lave et on le fait sécher.

L'acide bézoarique pur se présente à l'état de poudre légèrement jaunâtre, légère, qu'on reconnait sous le microscope pour être composée de prismes brillants et transparents. A l'état impur, il est plus ou moins coloré en brun verdâtre. A 18° c. sa pesanteur spécifique = 1,667.

Il est insipide, quoiqu'il ne soit pas entièrement insoluble dans l'eau.

A une température supérieure, il se décompose sans fondre; mais une partie se sublime à la manière de l'indigo, et se dépose en aiguilles cristallines jaunes sur la masse charbonnée.

L'acide est insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool; la solution possède une faible réaction acide. Avec l'acide sulfurique concentré, l'acide bézoarique se colore en jaune et se dissout à l'aide d'une légère chaleur. L'eau l'en précipite de nouveau complétement sans altération. En laissant la solution sulfurique absorber lentement la vapeur d'eau de l'atmosphère, l'acide bézoarique se dépose en longs prismes minces et presque incolores.

La potasse caustique le dissout en se colorant en jaune de safran intense. Cette solution éprouve à l'air une métamorphose remarquable.

L'acide bézoarique cristallin contient 10,88 p. c., ou 2 at. d'eau qui commencent déjà à 100° à se dégager. Lorsqu'on n'a chauffé l'acide qu'à 120°, il reprend peu à peu son eau de cristallisation; mais lorsqu'on a porté la température jusqu'à 200°, l'acide reste anhydre.

La formule de l'acide hydraté est :

$$C^{14}H^{6}O^{8}+2\ aq.$$

La formule de l'acide déshydraté :

$$C^{14}H^{6}O^{8}.$$

La formule du sel potassique est :

$$C^{14}H^{4}O^{7}+KO.$$

Celle de l'acide déshydraté sera donc représentée par :

$$C^{14}H^{4}O^{7}+H^{2}O.$$

Cette composition et ses propriétés démontrent que l'acide bézoa-

Digitized by Google

rique n'est rien autre chose que l'acide ellagique découvert par M. Chevreul et examiné par MM. Braconnot et Pelouze. M. Pelouze assigne à l'acide ellagique la formule $C^7H^4O^4 = C^{14}H^8O^4$, qui diffère de celle adoptée par MM. Woehler et Merklein par H^2.

Bézoarate (ellagate) potassique.

$C^{14}H^4O^7$, KO.

Ce sel, dont la préparation a déjà été indiquée, présente après la dessiccation une masse légère, papyreuse, qui, sous le microscope, apparaît comme un tissu de longs prismes transparents, disposés souvent en éventail. A l'état pur, il est peu coloré. Il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, d'où il se précipite en flacons formés de prismes microscopiques. Ils contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent déjà par l'ébullition avec une solution aqueuse saturée du sel.

Par la calcination, ce sel se décompose sans donner de produits empyreumatiques, et laisse un résidu de charbon et de carbonate de potasse.

Un second sel de potasse, très soluble, mais aussi extrêmement altérable, se forme en versant sur le sel neutre une solution alcoolique de potasse, et faisant digérer le mélange.

On obtient une poudre jaune-citron, formée de prismes jaunes microscopiques et transparents, insoluble dans l'alcool. On filtre à l'abri du contact de l'air, on lave avec de l'alcool, on presse le résidu et on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Ce sel semble avoir pour formule :

$(2(C^{14}H^4O^7)+3KO)$.

A l'air, il se colore en vert foncé, et au bout de quelque temps il est transformé en bézoarate neutre et en carbonate de potasse. Il se dissout dans l'eau avec une couleur jaune foncé, et y éprouve à l'air l'altération déjà mentionnée.

Bézoarate sodique.

$(C^{14}H^4O^7, NaO)$.

Ce sel est préparé comme le sel potassique, et semble être encore moins soluble dans l'eau.

Lorsqu'on dissout de l'acide bézoarique dans une solution bouillante de soude et qu'on laisse refroidir la liqueur colorée en jaune foncé, elle dépose une masse volumineuse d'un jaune-citron, qui cristallise en mamelons concentriques.

Digitized by Google

Ce sel est facilement soluble dans l'eau pure, et on peut le faire recristalliser au moyen de l'eau bouillante, quoiqu'il y en ait toujours une partie de détruite par l'influence de l'air. Sa formule semble être :

$$2(C^{14}H^4O^7)+3(NaO).$$

Bézoarate ammonique.

L'acide n'est dissous qu'en petite quantité par l'ammoniaque caustique, mais s'empare d'une petite partie de l'ammoniaque. Lorsqu'on mélange une solution de bézoarate neutre potassique avec du chlorure ammonique, il se précipite du bézoarate ammonique sous forme de précipité vert olive clair. En traitant l'acide légèrement déshydraté par un courant de gaz ammoniac, il se dégage beaucoup d'eau, et cependant l'acide ne change que peu en poids.

Il s'est donc formé le sel neutre :

$$C^{14}H^4O^7+N^2H^6, H^2O.$$

Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sur l'acide tout-à-fait déshydraté, on obtient le sel :

$$3(C^{14}H^4O^7)+2(H^6N^2, H^2O).$$

Bézoarate barytique.

L'acide traité par l'eau de baryte se colore en jaune-citron, sans se dissoudre; le sel ainsi formé est insoluble même dans l'eau bouillante; à l'air, il devient vert en attirant l'acide carbonique. Sa formule est :

$$2(C^{14}H^4O^7)+3(BaO).$$

Bézoarate calcique.

Ce sel est analogue au sel barytique.

Bézoarate plombique.

Une solution alcoolique d'acide bézoarique, mélangée avec une solution également alcoolique d'acétate de plomb, donne naissance à un précipité amorphe, jaune, qui devient vert par la dessiccation. Sa formule semble être :

$$C^{14}H^4O^7+2(PbO).$$

Digitized by Google

Acide glaukomélanique.

Lorsqu'on dissout l'acide bézoarique dans une solution moyennement concentrée de potasse caustique, et qu'on expose la solution jaune au contact de l'air, elle devient orange, puis rouge de sang; quelquefois la couleur s'éclaircit de nouveau, et en même temps on remarque à la surface du liquide de petits cristaux noirs qui deviennent plus nombreux, augmentent en volume et finissent par se précipiter. La quantité en est toujours peu considérable.

Lorsque la solution reste trop longtemps en contact avec l'atmosphère, il se dépose en outre, par l'influence de l'acide carbonique, du bézoarate neutre de potasse. On décante la liqueur, on lave la matière cristalline avec une faible solution de potasse, et enfin avec un peu d'eau froide.

Le glaukomélanate potassique cristallise en petits prismes aplatis d'une couleur noire-bleuâtre. Il se dissout en petite quantité dans l'eau froide en la colorant en pourpre noirâtre. Il est, au contraire, très soluble dans l'eau bouillante, mais en s'y altérant complétement, et par le refroidissement il se dépose du bézoarate potassique en poudre cristalline, grise-verdâtre. Au contact de l'air, la solution devient verte et ensuite jaune foncé.

Une solution concentrée et chaude de potasse dissout le sel noir avec une couleur émeraude foncée, mais qui passe rapidement à l'air au jaune. Ce sel est insoluble dans l'alcool. Chauffé dans un tube fermé, il dégage de l'eau et se charbonne sans produits empyreumatiques. Le sel noir décomposé par l'acide chlorhydrique fournit de l'acide bézoarique.

La vapeur nitreuse colore le sel noir en pourpre, réaction qui appartient également à l'acide bézoarique.

Sa composition conduit à la formule :

$$C^{12}H^{4}O^{6}, KO,$$

pour le sel anhydre desséché à 120°, et :

$$C^{12}H^{4}O^{6}, KO+4\,aq.$$

pour le sel cristallisé.

MM. Merklein et Woehler n'ont pu éclaircir la question de la formation de ce sel, ni de la régénération de l'acide bézoarique, ni de la forme dans laquelle le carbone a été enlevé, n'ayant opéré que sur de trop petites quantités.

On ne réussit pas toujours à obtenir le sel noir cristallin. Pour que sa formation ait lieu, il semble nécessaire de dissoudre à froid

Digitized by Google

l'acide dans une solution de potasse, ni trop étendue, ni trop concentrée. Dans les deux cas, le sel semble se former, mais il reste en solution, et éprouve ensuite une altération ultérieure dont la nature est encore inconnue.

On sait seulement que l'acide bézoarique disparaît complétement; la solution alcaline contient du carbonate, de l'oxalate et un sel à acide soluble, qui, après saturation par l'acide acétique et précipitation de l'acide oxalique par un sel de chaux, peut être précipité par l'acétate de plomb.

Le précipité brun, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit un liquide acide qui, évaporé, présente une masse brune, amorphe et déliquescente.

L'action d'un courant d'oxigène, du chlore, de l'iode, de l'acide iodique, du gaz nitreux, ne favorise point la formation du sel noir; mais il se forme sur-le-champ en mettant du bézoarate potassique en contact avec de l'hypochlorite de potasse: seulement, on l'obtient ainsi non cristallisé et d'une extrême altérabilité.

La soude produit le même sel noir, mais encore plus difficilement que la potasse.

La relation entre les acides gallique et bézoarique est très simple, et on comprend facilement que ce dernier peut être un des produits d'altération de l'acide gallique, sous l'influence de l'oxigène et des bases alcalines.

2 at. acide gallique	$= C^{14}H^{4}O^{6} + 4\,aq.$
1 at. acide bézoarique	$= C^{14}H^{4}O^{7} + aq.$

Il est probable que les animaux qui fournissent les bézoards se nourrissent de substances contenant du tannin, lequel, par la digestion, se transforme en acide bézoarique, qui, n'étant plus digéré, donne naissance aux bézoards.

Digitized by Google

NOTE

SUR LES PHÉNOMÈNES QUE PEUVENT PRÉSENTER LES ARBRES SOUMIS A L'INFLUENCE D'UN NUAGE CHARGÉ D'UNE PUISSANTE TENSION ÉLECTRIQUE,

Par Pelletier fils.

Lorsqu'un nuage fortement chargé d'électricité passe au-dessus d'une localité, par son influence il attire l'électricité de nom contraire à la surface du sol. Si les corps qui s'y trouvent placés sont constitués de manière à ne pas rayonner facilement l'électricité que l'influence du nuage supérieur leur amène, ils deviennent bientôt le siége d'une tension statique puissante qui peut être portée au point de les soulever. Tel est, en général, le cas des bâtiments, des maisons et de leurs toitures. Si, au contraire, ils sont constitués de manière à rayonner facilement, c'est-à-dire s'ils sont conducteurs et s'ils présentent des pointes nombreuses, l'électricité s'écoule au fur et à mesure qu'elle arrive; et alors ces corps ne sont plus le siége d'une tension statique, mais bien d'un courant dynamique. Tel est, en général, le cas des arbres.

Les nuages chargés d'électricité peuvent donc présenter, dans les corps soumis à leur influence, deux sortes d'effets bien distincts, savoir, des effets statiques et des effets dynamiques. Mais ces deux sortes d'effets, qui souvent se succèdent et se remplacent, peuvent aussi coexister. Supposons, en effet, un nuage chargé d'électricité et supposons-le au-dessus d'un arbre; si les branches qui terminent la sommité de cet arbre ne peuvent pas servir à l'écoulement de toute l'électricité que l'influence du nuage attire, une partie de l'électricité seulement rayonnera par les branches, et cette partie remplacée par d'autre constituera un courant dynamique ascendant; une partie sera arrêtée dans sa marche, et celle-ci constituera une influence statique. Les arbres peuvent donc très bien présenter à la fois les deux sortes de phénomènes dynamiques et statiques; nous allons les étudier successivement, en commençant par les phénomènes dynamiques.

Si le nuage que je suppose dominer la sommité d'un arbre présente une tension électrique médiocre, le courant ascendant qu'il déterminera dans cet arbre sera lui-même peu puissant; mais si ce nuage, au contraire, possède une tension électrique consi-

Digitized by Google

dérable, évidemment le courant électrique ascendant augmentera d'énergie. Dans le premier cas, aucun phénomène sensible ne se présentera; dans le second, la température s'élèvera dans l'intérieur de l'arbre, et pourra même s'élever au point d'amener la vaporisation de la sève. Or, comme cette sève est renfermée dans un vase résistant, elle ne peut se vaporiser que lorsqu'elle a atteint une force élastique de plusieurs atmosphères. Elle rompt alors l'arbre dans le sens de sa moindre résistance, en d'autres termes elle écarte violemment les unes des autres les fibres longitudinales qui les constituent, et taille ainsi son tronc en filets, souvent très menus, présentant l'aspect d'un balai, parfois même une apparence comme cotonneuse. Ces filets sont en général dépourvus de presque toute sève. C'est là ce qu'on appelle *le clivage des arbres.*

Et qu'on le remarque bien, il n'y a rien d'hypothétique dans cette explication du clivage des arbres. Personne ne niera, en effet, qu'un nuage chargé d'électricité doit attirer l'électricité de nom contraire à la surface de la terre; personne ne niera que cette électricité doit gagner la sommité des arbres qui s'y trouvent placés; qu'arrivée à la partie supérieure de ces arbres, elle doit rayonner par les pointes nombreuses qui les terminent, et que de cet écoulement successif doit résulter l'établissement d'un courant dynamique dans leur intérieur. Ce sont là autant de vérités entièrement incontestables. Or, quand on fait passer un courant par une tige de plante grasse, celle-ci s'échauffe tellement que l'eau qu'elle renferme finit par entrer en ébullition. (Péclet, *Traité de physique*, t. II, p. 214, § 1117.) Pourquoi n'en serait-il pas de même de la sève des arbres?

Ce que nous venons de dire pour la sève répandue dans l'intérieur du tronc des arbres a lieu aussi pour le cambium, situé entre l'écorce et le ligneux. La grande élévation de température déterminée par le courant électrique ascendant vaporise le cambium, comme la sève. Le cambium ainsi vaporisé écarte, fend, détache ou même projette au loin l'écorce de l'arbre; et comme la face intérieure de l'écorce est élevée à une haute température, elle se dessèche plus que l'extérieur, d'où résulte une contraction qui donne à l'écorce une courbure, un commencement d'enroulement qui se fait toujours dans le plan d'une section horizontale et de dehors en dedans.

La trombe de Malaunay a présenté plusieurs exemples de ce genre d'action. Je possède plusieurs morceaux d'écorce de chêne où ces faits me paraissent manifestes. Ces écorces ont été déchirées longitudinalement, projetées et courbées de dehors en dedans, dans le sens de leur largeur; quelques unes sont même comme enroulées;

Digitized by Google

leur intérieur est racorni et présente des taches noires abondantes contenant, d'après M. Preisser, beaucoup d'acide ulmique.

Les mêmes faits se retrouvent encore mieux dessinés sur un tronc de chêne qui avait été envoyé à mon père, et qui provient également de la trombe de Malaunay. On y voit une lanière d'écorce longue d'environ 40 centimètres, adhérente au bois par sa partie inférieure, mais s'en écartant progressivement dans sa partie supérieure. Dans cette partie, les bords latéraux de cette lanière sont enroulés de manière à permettre à peine l'introduction du petit doigt. La face interne de cette écorce présente également une couleur noire des plus manifestes.

La cause de ces phénomènes me paraît d'autant plus évidente que chacun sait qu'il y a une foule de faits analogues produits par la foudre issue d'un simple orage.

Chacun sait, en outre, que le feu est souvent employé dans les arts pour cambrer les bois, par les tonneliers, les fabricants de roues de voiture, et généralement par tous ceux qui ont besoin de bois infléchis.

Je passe maintenant à l'étude des phénomènes statiques, qui sont toujours, comme on sait, des phénomènes d'attraction ou de répulsion.

Lorsque la tension des nuages est très grande, et que cette tension est due à l'accumulation de l'électricité à leur surface, les phénomènes d'attraction sont peu considérables, parce que l'électricité se projette toujours dans ce cas avec facilité sur les corps voisins sous la forme d'un sillon lumineux qu'on appelle *éclair*.

Lorsque l'électricité, au lieu d'être ainsi accumulée presque tout entière à la surface des nuages, est au contraire répandue à la surface des particules isolées qui les constituent, les phénomènes d'attraction sont beaucoup plus marqués. Dans ce dernier cas, l'électricité, attirée par l'influence du nuage supérieur, est infiniment plus puissante; les arbres sous-jacents ne peuvent plus lui donner écoulement; la partie d'électricité qui peut s'écouler donne alors naissance à un courant dynamique ascendant susceptible de cliver l'arbre qu'il parcourt, la partie d'électricité qui ne peut pas s'écouler à cause de l'insuffisance du conducteur s'arrête forcément dans sa marche et constitue une tension statique. La terre qui recouvre le pied de l'arbre et ses racines participe à cette tension, et si elle est suffisante, l'arbre tout entier, avec ses racines et la terre qui les recouvre, pourra être arraché et transporté au loin. On voit donc que le même arbre pourra tout à la fois avoir été élevé par un courant dynamique et enlevé par une attraction statique.

Digitized by Google

Lorsque les arbres sont vieux, ou qu'on est à la fin de la saison, en d'autres termes quand la quantité de sève qu'ils contiennent est peu considérable, ils deviennent plus difficilement conducteurs; dans ce cas, les courants s'établissent moins aisément dans leur intérieur : aussi ces arbres sont-ils rarement élevés en filets minces. Quelquefois ils se fendent en gros fragments longitudinaux ; le plus souvent ils sont arrachés et transportés sans avoir subi aucune altération. Toutes choses égales d'ailleurs et d'une manière générale, les arbres jeunes seront donc plus souvent élevés, les arbres vieux plutôt soulevés et arrachés du sol.

En résumé, les phénomènes que peuvent présenter les arbres soumis à l'influence d'un nuage chargé d'une puissante tension électrique, dépendent uniquement du rapport qui existe entre la conductibilité de ces arbres et la quantité d'électricité attirée par l'influence du nuage supérieur.

Si l'arbre est bon conducteur et si le courant est peu puissant, l'électricité, pouvant s'écouler librement, ne donnera naissance à aucun phénomène sensible.

Si le courant est plus puissant, la température de la sève sera élevée; celle-ci sera vaporisée, et l'arbre sera clivé.

Si l'électricité appelée par le nuage supérieur est encore plus puissante, une partie seulement pourra s'écouler et constituera un courant ascendant susceptible de cliver l'arbre, tandis que l'autre partie, arrêtée dans sa marche, constituera une tension statique qui pourra aller jusqu'à produire son arrachement et son enlèvement.

Enfin, si l'arbre n'est pas conducteur du tout, l'électricité s'accumulera à sa partie inférieure, et l'arbre pourra être enlevé en totalité sans avoir été altéré dans sa texture.

Cette puissante attraction des nuages chargés d'une tension électrique considérable s'exerce également sur les corps vivants. Un homme dominé par un nuage doué d'une force d'attraction puissante sera attiré en totalité; mais, de plus, chacune de ses particules le sera individuellement : or, de ces particules, il en est qui jouissent d'une certaine indépendance : telles sont les particules du sang. Ces particules, ainsi attirées pour leur propre compte, tendront à sortir des vaisseaux capillaires dans lesquels elles sont contenues; elles en sortiront si l'attraction est assez puissante, et se répandront au dehors dans le tissu cellulaire ambiant, où elles donneront naissance à de petites ecchymoses, dont l'ensemble donnera à la peau cette teinte noire signalée par tant d'auteurs. Cette teinte noire sera surtout remarquable à la figure, à la poitrine et aux

Digitized by Google

membres thoraciques, en raison de la grande accumulation d'électricité à la partie supérieure du corps. Elles sont moins fréquentes dans les parties inférieures, parce que là l'électricité y aura toujours moins de tension. Cette teinte noire ne pourra s'enlever par des lavages, mais disparaîtra d'elle-même au bout de trois ou quatre jours par la résorption du sang extravasé.

POLARISATION DE LA LUMIÈRE.

PRÉSENCE DE FAISCEAUX COLORÉS.

Un célèbre minéralogiste de Vienne, un des créateurs de la cristallographie, signala, en 1844, la présence constante, dans la lumière polarisée, d'une apparition lumineuse nette et tranchée. La note du savant professeur aurait passé tout-à-fait inaperçue en Allemagne, en Angleterre, en France; elle n'aurait en aucune manière attiré l'attention, si, frappé de cet énoncé merveilleux, de ce phénomène si original, je ne l'avais pas décrit avec tous ses détails dans la *Revue scientifique* (1).

La découverte de la polarisation par Malus était devenue l'occasion de tant de recherches; les Arago, les Fresnel, les Biot, les Airy, les Brewster, etc., etc., avaient soumis cette nouvelle propriété de la lumière à tant de fines et patientes analyses, qu'on devait désespérer de lui arracher de nouveaux secrets. Et cependant dans ce champ moissonné par tant de puissants esprits, il y avait non seulement un épi à glaner, mais la plus belle des gerbes, peut-être, avait échappé à l'œil si noblement avide des habiles moissonneurs.

Au sein de ces millions de rayons polarisés, sondés dans leur profondeur par tant de vues perçantes, il y avait un double faisceau de lumière orangée et violette; ce faisceau était là, debout, heureux de se montrer, et pendant trente années personne ne l'a vu et n'a eu la pensée de le voir. M. Babinet l'a certainement rencontré mille et mille fois dans les innombrables cristaux qu'il a scrutés sous toutes les directions imaginables; mais, par une de ces circonstances inexplicables qui sont sans doute le secret de la Providence, le curieux phénomène des faisceaux de lumière colorée, compa-

(1) Tome IX, p. 184.

Digitized by Google

gnons inséparables du rayon polarisé, ne devait apparaître qu'après un laps de temps déterminé. La gloire de leur découverte devait couronner les infatigables recherches d'un savant dont j'ai pu, dans les agréables heures d'un long entretien, apprécier le caractère noble et bon, admirer la modestie distinguée et douce.

Rappelons d'abord, de la manière la plus claire possible, ce que c'est que la polarisation de la lumière. Je l'aurai décrit d'après toutes les règles de la science, quand j'aurai dit que le rayon polarisé n'est pas divisé en deux faisceaux par un cristal doublement réfringent dans deux positions de la section principale de ce cristal; qu'il n'est pas réfléchi par la surface polie d'un milieu transparent, si cette surface se présente à lui sous un certain angle; qu'il n'est pas transmis par une plaque de tourmaline dont l'axe est parallèle au plan de polarisation, tandis qu'il est transmis avec une intensité croissante, lorsque l'axe du cristal tourne.

Mais quand j'aurai énuméré ces caractères distinctifs, on me demandera encore ce que c'est qu'un rayon polarisé, parce qu'on n'en aura qu'une très vague idée. Je serai alors forcé de recourir à une comparaison grossière, mais juste sous quelques rapports. Le rayon de lumière ordinaire peut, en quelque sorte, être comparé à une baguette ronde ou à un cylindre incliné d'une manière invariable sur le plan tangent à une surface quelconque, et qui peut tourner autour de son axe sans changer de relation à l'égard de ce plan. Le rayon polarisé, au contraire, peut être comparé à une règle plate dont les relations avec le plan changent continuellement, si on la fait tourner. L'effet de la polarisation serait donc de transformer un rayon cylindrique, parfaitement symétrique, tout autour de son axe, en un rayon plan, qui désormais a des côtés ou des pôles. La transmission ou la non-transmission d'un semblable rayon aplati peut se comparer à la facilité avec laquelle une règle, présentée de champ, passe entre les barreaux d'une grille, et à l'impossibilité de la faire passer si on la présente dans la direction transversale. Le rayon polarisé, par exemple, ne peut pas être transmis par une tourmaline qui lui serait perpendiculaire, si l'axe de la tourmaline se trouve dans le plan de polarisation. Or, cela s'explique très bien en recourant à la comparaison déjà employée, si l'on admet que la règle aplatie, image du rayon polarisé, est perpendiculaire au plan de polarisation : alors, en effet, cette règle rencontrerait transversalement les fibres de la tourmaline, placée comme nous l'avons dit; ce qui indiquerait suffisamment que le rayon ne pourra pas la traverser. Après avoir ainsi montré, autant qu'il est possible de le faire, ce que c'est qu'un rayon polarisé, il

Digitized by Google

me reste à décrire le caractère saillant et vraiment merveilleux signalé par M. Haidinger.

Voici comment H. Haidinger raconte sa brillante découverte :

« En observant avec attention des plaques d'andalousite, taillées parallèlement à l'axe, je remarquai qu'en outre de la couleur rouge très pâle on voyait quelquefois comme un fantôme fugace, d'une couleur jaunâtre, qui disparaissait lorsqu'on fixait la plaque d'un regard plus ferme. Je ne pus trouver une figure déterminée à la couleur jaune, ni en la regardant directement, ni en la fixant au moyen d'une loupe ; mais quand je dirigeai mon regard suivant les axes optiques d'une andalousite taillée perpendiculairement à cet axe, je vis distinctement de belles aigrettes lumineuses d'un vert pâle, environnées de deux espaces d'un rouge foncé.

» Plus tard, en regardant à travers un spath d'Islande un carré noir sur un fond blanc, je cherchais à reconnaître une différence d'intensité entre les deux images, et comme elle était presque insensible, il était nécessaire, pour les comparer, de fixer alternativement l'une et l'autre image. Bientôt j'aperçus des teintes jaunâtres et gris-violâtres, qui devinrent de plus en plus tranchées, et se dessinèrent enfin sous la forme d'une double houppe lumineuse jaune sur un fond violet. Quand je plaçais dans un plan vertical l'axe du rhomboèdre, à travers lequel je voyais les deux images blanches d'une ouverture découpée dans du papier noir, la houppe jaune du rayon ordinaire était verticale, celle du rayon extraordinaire était horizontale : or, le rayon ordinaire est polarisé dans le plan de la section principale du rhomboèdre ; le rayon extraordinaire, dans un plan perpendiculaire : donc la direction des houppes lumineuses marquait exactement la position des plans de polarisation.

» Je revins à l'andalousite, que je plaçai tout près de l'œil ; les aigrettes se montraient partout quelle que fût la direction du regard ; mais elles restaient toujours parallèles à l'axe vertical. Il fallait donc en conclure, en étendant à ce cristal ce que j'avais si nettement observé dans le spath calcaire, que, dans l'andalousite, le rayon vert clair, qui n'est pas absorbé, est le rayon ordinaire : c'est ce qui a lieu, en effet, dans la coupe dichroscopique : l'image supérieure reste vert clair, tandis que l'inférieure devient rouge foncé.

» Je passai à la tourmaline : la houppe jaune apparut aussi ; elle était toujours horizontale par rapport à l'axe vertical : ce qui devait indiquer que le rayon de lumière qui la traverse est le rayon extraordinaire, comme le prouve invinciblement la loupe dichroscopique.

Digitized by Google

» Encouragé par ces premiers succès, je fis de nouvelles études. Un miroir noir placé horizontalement, la large surface d'une table polie d'une couleur uniforme, le parquet ciré, etc., me firent voir toujours une aigrette verticale qui déterminait complétement le plan de polarisation. La lumière qui avait traversé obliquement une pile de glace laissait voir à son tour une houppe jaune perpendiculaire au plan d'incidence du rayon, comme cela devait être d'après la position connue du plan de polarisation.

» Je tournai enfin mes regards vers le ciel bleu, qui, comme on le sait, est distinctement polarisé dans des sections principales ou grands cercles passant par le soleil : or, en regardant rapidement un point quelconque du ciel bleu, je vis très clairement deux taches d'un jaune orangé tendre, nébuleuses, unies dans la direction du grand cercle, et d'un diamètre apparent d'environ deux degrés.

» Il était donc vrai que partout où la lumière est polarisée, on retrouve un double faisceau orangé et violet, et que la position du faisceau détermine constamment la position du plan de polarisation. Plus la lumière est polarisée, plus la couleur des faisceaux est vive. »

Les mots faisceau, aigrette, houppe, etc., ne sont pas suffisamment exacts. Voici comment on peut mieux se représenter cette singulière apparition. Prenons de petites branches d'osier d'un jaune orangé paille, assemblons-les en grand nombre et serrons-les fortement par leurs milieux : cet ensemble dessinera le plus parfaitement possible le faisceau jaune dont nous avons déjà tant parlé. A droite et à gauche du milieu plus resserré du faisceau, concevons deux petits amas de lumière violette ; le phénomène auquel donne naissance la lumière polarisée sera alors complétement représenté.

M. Haidinger a répété pour moi toutes ses expériences, et partout j'ai vu les mêmes apparences que lui ; je n'en décrirai ici qu'une seule : la lumière qui venait par une des fenêtres de la grande salle de géologie était polarisée par son incidence sur l'une des devantures en verre des armoires. Cette devanture était un peu inclinée sur le plan vertical des murs. Nous regardions à travers une grande plaque de mica la lumière polarisée dans les vitres ; puis nous faisions tourner la plaque par sauts un peu brusques : aussitôt les houppes orangées et violettes apparaissaient avec un éclat très vif ; c'était vraiment un phénomène magnifique. Tout le monde comprendra le rôle que joue ici la lame de mica : en faisant tourner le plan de polarisation, elle rendait les houppes mobiles, et le mouvement les détachait si bien du milieu environnant qu'elles sautaient aux yeux.

Digitized by Google

Quand on les voyait très vives, on les fixait longtemps; elles s'éteignaient peu à peu; mais en retirant la lame de mica, on voyait apparaître un nouveau faisceau jaune, dont la position ne variait jamais, qu'un œil exercé voit directement sans le secours de la lame de mica, et qui est la trace du plan de polarisation. M. Lowe, essayeur général de la Monnaie; M. Schrœter, professeur de chimie de l'École polytechnique; M. Vardèle, directeur des travaux chimiques dans le même établissement, ont vu comme moi tous les phénomènes décrits d'une manière si précise par M. Haidinger; ils sont comme moi pleinement convaincus que la lumière polarisée se distingue de la lumière ordinaire par la manifestation constante d'un double faisceau coloré. J'ai déjà fait partager ma conviction à des savants illustres, à M. de Littrow, par exemple, le directeur de l'Observatoire, etc. Quand on a une fois vu les faisceaux, on les revoit partout presque malgré soi. Un artiste bien connu, M. Ecking, a acquis dans ce genre de recherches une habileté vraiment prodigieuse; la position d'aucun plan de polarisation ne lui échappe; les aigrettes le poursuivent partout. Pendant que j'écrivais cette longue lettre, je m'arrêtais de temps en temps pour y reprendre mon andalousite ou ma lame de mica; puis je revoyais avec joie et toujours avec une évidence nouvelle ces faisceaux colorés que je serai heureux de montrer à Paris à ceux de nos savants qui douteraient encore.

Voici le procédé que l'on peut suivre pour voir les houppes avec tout leur éclat dans le ciel bleu. On fixe d'abord un point situé dans un grand cercle passant par le soleil, puis on ferme les yeux pour les reporter immédiatement après sur un point placé dans un grand cercle perpendiculaire au premier. Quand on a répété deux ou trois fois cette manœuvre, l'impression du faisceau orangé et violet est devenue si intense, que je dirais qu'elle crève les yeux, si j'osais recourir à une expression trop familière. On peut encore se contenter de fixer le même point, mais en inclinant rapidement la tête tantôt à droite, tantôt à gauche. Je conjure instamment M. Babinet de ne pas attendre mon retour pour se convaincre à son tour de l'existence réelle, éclatante, des faisceaux signalés par M. Haidinger, et pour proclamer hautement, au sein de l'Académie, les droits acquis par l'illustre minéralogiste à la reconnaissance de tous les savants. Qu'il prenne une de ces belles plaques d'andalousite qu'il m'a montrées tant de fois, qu'il la fasse tourner deux ou trois fois un peu brusquement devant son œil, il verra aussitôt le faisceau jaune et les deux amas de lumière violette. Je viens de répéter

Digitized by Google

encore une fois cette manœuvre, et je vois distinctement la magique apparition.

Mais, dira-t-on, que sont donc ces faisceaux colorés qui caractérisent si nettement la lumière polarisée? Voici ce qu'en avait dit M. Haidinger dans sa première note : « Rappelons, disait-il, les phénomènes que présente la corde tendue qui a été d'abord proposée par le docteur Young comme une analogie destinée à expliquer le mouvement ondulatoire des molécules de l'éther. Lorsque cette corde vibre et qu'on la regarde suivant la direction dans laquelle elle est tendue, on voit que les impressions des vibrations sont plus sensibles aux points du plus grand écart, parce que là elles s'arrêtent un instant pour revenir; il y a à ces points un maximum d'action, comme une action double que l'œil perçoit. Pourquoi n'en serait-il pas ainsi dans le rayon lumineux, quand, par l'action polarisante, il a été ramené en quelque sorte à un rayon plan? Pourquoi alors ne verrait-on pas dans une certaine position la couleur où l'intensité de la lumière est le plus vive, et, par contraste, la couleur correspondante au minimun d'intensité?

Je crois avoir fait un pas de plus dans cette difficile explication, je soumets en toute humilité mon observation au jugement des physiciens éminents. La couleur de l'aigrette ou du faisceau m'a vivement frappé ; j'ai cru et je crois encore y retrouver la teinte qui, dans le spectre, correspond, d'après les expériences de Fraunhofer, au maximun d'intensité : le faisceau violet a bien la teinte correspondante à l'intensité minimum. Voici donc quel serait l'effet ou l'essence de la polarisation. Quand par la réflexion ou la réfraction sous certains angles, quand par l'action de certaines absorptions, le rayon de lumière blanche, de cylindrique qu'il était, est devenu plan, l'œil percevrait immédiatement d'abord le rayon composant dont l'intensité est plus grande, puis, par contraste, le rayon d'intensité minimum. J'énonce en tremblant cette proposition dont la nouveauté m'effraie, et qui cependant en elle-même n'offre évidemment aucune impossibilité. Quoi qu'il en soit de la vérité, il est du moins certain, évident, que M. Haidinger a fait une grande découverte, et que son nom est désormais inséparable de celui des Huyghens, des Malus, des Fresnel, des Arago, des Biot, des Seebeck. A ces noms glorieux viendra se joindre dans quelques jours celui de Wheatstone, qui, lui aussi, a découvert dans la lumière polarisée de nouvelles propriétés vraiment étonnantes.

F. M.

Digitized by Google

RECHERCHES

SUR UNE NOUVELLE SÉRIE D'ACIDES FORMÉS D'OXIGÈNE, DE SOUFRE, D'HYDROGÈNE ET D'AZOTE.

Par M. E. Frémy.

Ce mémoire a pour but de faire connaître les principales propriétés d'une classe nouvelle de composés chimiques que je désigne sous le nom de *corps sulfazotés*, et qui sont formés d'oxigène, de soufre, d'hydrogène et d'azote.

Dans un mémoire précédent, j'avais déjà donné la composition de quelques sels qui prennent naissance dans la réaction des acides sulfureux et azoteux sur les bases; mais alors mes recherches sur les corps sulfazotés étaient, en quelque sorte, à leur début, et en publiant mes premiers résultats, je m'étais proposé seulement de prendre date pour un travail d'ensemble que je préparais sur ces nouveaux composés, dont l'étude difficile devait exiger un temps assez long.

Depuis cette époque, mes recherches ont pris une assez grande extension, et le travail que je présente aujourd'hui constitue un ensemble de faits nouveaux qui me paraît digne de l'attention des chimistes.

On sait que les substances organiques sont formées par la combinaison du carbone avec trois autres éléments qui sont : l'oxigène, l'azote et l'hydrogène. Il était d'un grand intérêt de produire une série de corps semblables aux substances organiques, dans lesquels le carbone serait remplacé par un autre élément.

C'est vers ce but que se sont dirigés tous mes efforts, et je crois l'avoir atteint complétement.

Je vais démontrer, en effet, que le soufre peut, comme le carbone, se combiner, dans un grand nombre de proportions, avec l'hydrogène, l'azote et l'oxigène, pour former de nouveaux composés chimiques que je nomme *corps sulfazotés*, et qui présentent une certaine analogie avec les substances organiques.

Les corps sulfazotés peuvent être neutres ou acides; je n'examinerai dans ce mémoire que ceux qui se combinent aux bases et qui jouissent, par conséquent, des propriétés acides.

Digitized by Google

Voulant réunir dans une seule molécule les éléments des corps sulfazotés, c'est-à-dire le soufre, l'oxigène, l'azote et l'hydrogène, j'ai dû penser à l'action réciproque des acides de soufre sur les composés oxigénés de l'azote.

Cette réaction a déjà été examinée par plusieurs chimistes ; elle a donné lieu à des travaux nombreux et importants ; c'est sur elle, en effet, qu'est basé le mode actuel de fabrication de l'acide sulfurique ; c'est elle aussi qui a donné naissance aux sels que M. Pelouze a étudiés avec tant de soin, et qu'il a nommés *nitrosulfates*.

Parmi les différentes circonstances qui déterminent la production des corps sulfazotés, une des plus curieuses, sans aucun doute, est celle qui résulte de l'action de l'acide sulfureux sur les azotites alcalins ; en la suivant dans tous ses détails, elle m'a fait découvrir un grand nombre de sels sulfazotés, et m'a présenté une variété de réactions dont la chimie minérale offre peu d'exemples.

Lorsqu'on fait arriver, en effet, un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'azotite de potasse, au lieu de produire un mélange de sulfite et d'azotite de potasse, comme on aurait pu s'y attendre, on voit les éléments de l'acide sulfureux, de l'acide azoteux et de l'eau, se réunir, en présence de la base, pour former toute une série d'acides quaternaires qui sont formés d'oxigène, de soufre, d'hydrogène et d'azote, et dont la composition varie avec les quantités d'acides sulfureux et azoteux que l'on a mises en présence.

Si j'ajoute ici que chaque sel qui prend naissance dans cette réaction peut, à la manière des corps organiques, être modifié par les agents chimiques et constituer des sels sulfazotés nouveaux, qui sont aussi remarquables par la régularité de leurs formes cristallines que par leurs propriétés chimiques, j'aurai, je pense, appelé suffisamment l'attention des chimistes sur la classe des corps que je me propose de décrire.

Les règles de la momenclature étaient tout-à-fait insuffisantes pour fixer les noms des acides sulfazotés; comme j'ai trouvé de grands inconvénients à créer, quant à présent, pour ces acides, une momenclature basée sur leur composition, je me suis contenté de leur donner des noms faciles à prononcer et rappelant toujours la présence du soufre et de l'azote dans leur molécule; ce qui me paraît être le caractère essentiel d'un acide sulfazoté.

Généralités sur la production des sels sulfazotés.

En examinant, dans mes recherches sur les acides métalliques,

Digitized by Google

les principales propriétés d'une nouvelle classe de sels que j'ai découverte et à laquelle j'ai donné le nom d'*osmites*, j'avais reconnu que les osmites, soumis à l'influence de l'acide sulfureux ou des sulfites, donnent naissance à un acide double qui contient les éléments de l'acide osmieux et de l'acide sulfureux, dans lequel les propriétés fondamentales de ces acides se trouvent dissimulées.

L'action irritante de l'acide osmique m'ayant forcé d'abandonner momentanément mes recherches sur l'osmium, j'ai essayé de produire des acides doubles, semblables au précédent, en remplaçant l'acide osmieux par un acide présentant avec lui quelque analogie; et j'ai pensé alors à l'acide azoteux, qui est formé, comme l'acide osmieux, de 1 équivalent de radical et de 3 équivalents d'oxigène.

Lorsqu'on mélange deux dissolutions de sulfite et d'azotite de potasse, la liqueur se trouble presque immédiatement, laisse déposer un sel qui cristallise en belles aiguilles soyeuses, et qui sera décrit, dans la suite de ce mémoire, sous le nom de *sulfammonate de potasse*. Un examen superficiel suffit pour caractériser ce sel : on reconnaît, en effet, qu'il ne présente aucune des propriétés des sulfates et des sulfites; mais, lorsqu'on l'oxide par le chlore ou l'acide azotique, il donne immédiatement naissance à du sulfate de potasse; il ne se comporte dans aucun cas comme un azotate ou comme un azotite, et cependant il contient de l'azote; car, dans quelques circonstances, il dégage des vapeurs rutilantes ou produit de l'ammoniaque. Lorsqu'on l'a desséché dans le vide pendant plusieurs jours, l'analyse y constate encore la présence de l'hydrogène : cet élément ne s'y trouve pas à l'état d'eau ; car, lorsqu'on chauffe le sulfammonate de potasse, on donne naissance à de l'ammoniaque.

On voit donc que l'acide contenu dans le sel en aiguilles, que je viens de choisir comme exemple d'un sel sulfazoté, contient quatre éléments : l'oxigène, le soufre, l'hydrogène et l'azote. Les corps qui avaient été mis en présence, c'est-à-dire l'eau, l'acide sulfureux et l'acide azoteux, ont perdu complétement leurs propriétés fondamentales et se sont groupés pour constituer une molécule d'un acide quaternaire.

Après avoir reconnu que les acides sulfureux et azoteux pouvaient s'unir en présence de la potasse, pour former le sulfammonate de potasse, j'ai pensé que ces deux acides se combineraient peut-être entre eux dans plusieurs proportions, et produiraient différents acides semblables au précédent. Mes prévisions se sont réalisées; car, en étudiant avec soin l'action de l'acide sulfureux sur

Digitized by Google

les azotites, j'ai été assez heureux pour découvrir une classe nombreuse de nouveaux sels.

Le procédé que je vais décrire m'a permis d'obtenir avec facilité toute la série des sels sulfazotés.

Je prépare d'abord un azotite de potasse en calcinant avec précaution de l'azotate de potasse, ou mieux en faisant arriver dans une dissolution concentrée de potasse le gaz qui se dégage pendant la dissolution de l'amidon dans l'acide azotique; lorsque la base est saturée, je rends le sel alcalin en le mélangeant à un excès de potasse, et c'est dans ce mélange d'azotite et de potasse que je fais arriver un courant d'acide sulfureux.

On voit que dans cette expérience une quantité constante d'azotite de potasse se trouve en présence de proportions toujours croissantes de sulfite. Les deux acides sulfureux et azoteux s'unissent alors pour former une série de sels sulfazotés qui diffèrent entre eux par leurs propriétés, leurs formes cristallines et leur composition. J'ai essayé souvent de former des sels sulfazotés par une méthode inverse, c'est-à-dire en traitant un sulfite par l'acide azoteux; j'ai pu obtenir ainsi quelques sels sulfazotés; mais ce mode de production présente des inconvénients qui m'ont fait donner la préférence au premier; il est difficile, en effet, de modérer à volonté le dégagement de l'acide azoteux; cet acide est en outre accompagné de deutoxide d'azote et d'acide azotique qui peuvent compliquer la réaction; enfin un léger excès d'azide azoteux détruit immédiatement les sels sulfazotés qui ont pris naissance.

J'ai toujours eu le soin de laisser dans la liqueur au sein de laquelle se forment les sels sulfazotés un grand excès d'alcali; car, d'une part, un excès d'acide décompose toujours les sels sulfazotés, et, d'une autre part, j'ai reconnu que la base qui détermine la réunion des acides sulfureux et azoteux précipite les sels sulfazotés lorsqu'ils sont produits.

Après avoir constaté que l'excès de base facilitait beaucoup la formation des sels sulfazotés, j'ai recherché si la nature des bases n'exercerait pas de l'influence sur la production de ces nouveaux sels.

Il résulte de mes recherches à cet égard que les acides sulfazotés ne se produisent pas en présence de toutes les bases; quelques unes, comme la potasse, déterminent la réunion de l'acide sulfureux et de l'acide azoteux dans un grand nombre de proportions différentes; d'autres, comme l'ammoniaque, la chaux, etc., ne forment que quelques groupements; et je citerai ici la soude, qui ne peut, dans aucun cas, donner naissance à des sels sulfazotés. Lorsqu'on mêle

Digitized by Google

des dissolutions de sulfite et d'azotite de soude, ou lorsqu'on fait passer de l'acide sulfureux dans un azotite de soude alcalin, on n'obtient jamais que des mélanges d'azotite et de sulfite de soude.

Les différents sels qui seront décrits dans ce mémoire ont presque toujours pris naissance en présence de la potasse; car cette base paraît avoir une grande tendance à produire des sels sulfazotés, et, de plus, les sels qu'elle forme avec les acides sulfazotés sont en général assez stables, et peuvent être facilement purifiés par voie de cristallisation.

Pour rendre l'exposition des faits consignés dans ce mémoire plus facile à suivre, je crois utile de donner ici par anticipation quelques généralités sur la composition des sels sulfazotés.

Quant on fait arriver un courant d'acide sulfureux dans de l'azotite de potasse, on donne naissance à une série d'acides que je représenterai de la manière suivante :

$$SO^2, AzO^3, H^3O^3 = SAzH^3O^8;$$
$$2SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^2AzH^3O^{10};$$
$$3SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^3HzH^3O^{12};$$
$$4SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^4AzH^3O^{14};$$
$$5SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^5AzH^3O^{16};$$
$$6SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^6AzH^3O^{18};$$
$$7SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^7AzH^3O^{20};$$
$$8SO^2, AzO^3, H^3O^3 = S^8AzH^3O^{22}.$$

J'ai obtenu en combinaison avec la potasse quelques uns des acides qui composent cette série; l'existence de ceux que je ne suis pas parvenu à isoler me paraît probable; on ne devra l'admettre, toutefois, que lorsque l'expérience aura prononcé définitivement.

Ces acides présentent, du reste, dans leur composition, une grande simplicité; car ils sont formés, comme on le voit, par la réunion de 1 équivalent d'acide azoteux et de 3 équivalents d'eau, auxquels s'ajoute un nombre variable d'équivalents d'acide sulfureux qui peut aller jusqu'à huit.

A côté des acides sulfazotés dont je viens d'indiquer la production, viennent s'en placer d'autres, qui prennent naissance lorsqu'on modifie les premiers acides ou leurs sels par les réactifs.

Ainsi, par une méthode assez simple, je suis parvenu à produire plusieurs acides quaternaires, qui contiennent de l'oxigène, du soufre, de l'oxigène et de l'azote.

J'arrive maintenant à l'étude particulière des sels que produisent ces acides.

Digitized by Google

Le premier sel qui se précipite lorsque l'azotite de potasse est soumis à l'action de l'acide sulfureux a été nommé *sulfazate de potasse*.

SULFAZATE DE POTASSE.

Pour former le sulfazate de potasse, je fais dissoudre dans une petite quantité d'eau 500 grammes environ de potasse à l'alcool, que je soumets à l'action de l'acide azoteux, qui prend naissance en dissolvant de l'amidon dans l'acide azotique.

Lorsque la liqueur est presque saturée, j'y ajoute 200 grammes de potasse à l'alcool, et c'est dans ce mélange de potasse et d'azotite de potasse que je fais passer l'acide sulfureux. La liqueur s'échauffe considérablement, et pendant longtemps ne laisse déposer aucuns cristaux.

Mais il arrive un moment où la dissolution se trouble, s'épaissit, et abandonne de nombreuses aiguilles soyeuses de sulfazate de potasse. Ce sel est peu soluble dans une liqueur alcaline, et la fait prendre en masse. Pour séparer le sulfazate de potasse de l'eau-mère, il est impossible de mettre la liqueur sur une feuille de papier, car l'excès d'alcali détruirait la substance organique. Il faut nécessairement opérer la filtration sur un linge très fin, et comprimer le sel au moyen d'une forte presse : lorsqu'il a été débarrassé de l'excès d'alcali, on peut le placer entre des doubles de papier non collé, et le presser jusqu'à ce qu'il ne mouille plus le papier. Le sulfazate ainsi purifié doit être desséché dans le vide.

Les eaux-mères, traitées de nouveau par l'acide sulfureux, donnent, à plusieurs reprises, du sulfazate de potasse : seulement, il est indispensable d'ajouter, de temps à autre, des fragments de potasse dans la liqueur. Le sulfazate de potasse ne peut être purifié par une autre méthode que celle que j'ai indiquée, ou, du moins, toutes celles que j'ai employées le décomposaient en partie.

Le sulfazate de potasse est blanc, soyeux, et ressemble à de l'amiante; il est très soluble dans l'eau, et peut y cristalliser; mais l'eau, qui le dissout d'abord, le décompose ensuite, et donne naissance à deux nouveaux sels que j'étudierai, dans la suite de ce mémoire, sous les noms de *sulfazite* et *sulfazotate* de potasse. Pour faire cristalliser le sulfazate de potasse, on doit le faire dissoudre dans une liqueur fortement alcaline; il forme alors de belles aiguilles transparentes, qui ont souvent un décimètre de longueur, et qui peuvent être comparées à celles que donne le sulfocyanure de potassium. Mais il arrive souvent que, même en présence d'un

Digitized by Google

grand excès d'alcali, il est difficile d'éviter une décomposition partielle de sulfazate de potasse.

L'éther et l'alcool ne le dissolvent pas : sa dissolution aqueuse exerce sur les réactifs colorés une réaction fortement alcaline ; sa saveur est excessivement caustique.

Des essais préliminaires m'ayant appris que l'acide sulfazique était formé d'oxigène, de soufre, d'hydrogène et d'azote, l'analyse du sulfazate de potasse a été faite par la méthode suivante :

J'ai déterminé la potasse en calcinant le sel avec un excès d'acide sulfurique et en pesant le sulfate neutre de potasse.

Le soufre du sulfazate de potasse a été dosé à l'état de sulfate de baryte : pour transformer le soufre en acide sulfurique, j'ai employé alternativement l'acide azotique, le chlore, et un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude.

Je dois dire que si les deux premiers procédés donnent quelquefois des résultats satisfaisants, en général ils sont défectueux, et occasionnent souvent une perte de soufre qui peut aller jusqu'à 2 centièmes. Dans toutes mes analyses, j'ai toujours donné la préférence au dosage du soufre par un mélange de carbonate de soude et de nitre.

L'hydrogène a été déterminé en brûlant le sel avec un excès d'oxide de cuivre, et en faisant passer le gaz sur une longue colonne de cuivre, réduit et desséché avec le plus grand soin ; je ne considérais ce dosage comme exact que quand l'eau condensée était parfaitement pure.

L'azote a été dosé par la méthode qui est suivie dans les analyses de substances azotées.

Mes combustions ont toujours été faites dans des tubes de 1 mètre environ.

ANALYSE DU SULFAZATE DE POTASSE.

Détermination de la potasse.

I.	Sel,	0,599
	Sulfate de potasse,	0,472
	Potasse,	0,256

D'où 42,73 p. c. de potasse.

II.	Sel,	0,500
	Sulfate de potasse,	0,394
	Potasse,	0,213

D'où 42,60 p. c. de potasse.

Digitized by Google

III.	Sel,	0,458
	Sulfate de potasse,	0,352
	Potasse,	0,190

D'où 41,48 p. c. de potasse.

IV.	Sel,	0,618
	Sulfate de potasse,	0,483
	Potasse,	0,261

D'où 42,23 p. c. de potasse.

V.	Sel,	0,545
	Sulfate de potasse,	0,423
	Potasse,	0,2287

D'où 41,96 p. c. de potasse.

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,467
	Sulfate de baryte,	0,638
	Soufre,	0,088

D'où 18,8 p. c. de soufre.

II.	Sel,	0,684
	Sulfate de baryte,	1,014
	Soufre,	0,139

D'où 20,32 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.	Sel,	0,500
	Eau,	0,035

D'où 0,7 p. c. d'hydrogène.

II.	Sel,	0,500
	Eau,	0,042

D'où 0,9 p. c. d'hydrogène.

III.	Sel,	0,500
	Eau,	0,053

D'où 1,17 p. c. d'hydrogène.

Digitized by Google

Détermination de l'azote.

Azote,	1gr,000	
Sel,	37cc,8	corrigé de la pression, de la température et de la tension de la vapeur d'eau.
Azote en poids,	0gr,0479	

Ce qui donne 4,79 p. c. d'azote.

II. Sel,	1gr,000	
Azote,	39cc,6	corrigé de la pression, de la température et de la tension de la vapeur d'eau.
Azote en poids,	0gr,0502	

Ce qui donne 5,02 p. c. d'azote.

En représentant le sulfazate de potasse par la formule :

$$S^4AzH^3O^{14}, 3KO,$$

la théorie donne les résultats suivants :

Soufre,	19,20
Azote,	4,22
Hydrogène,	0,89
Potasse,	42,25
Oxigène,	33,24
	100,00

On peut grouper les éléments de l'acide sulfazique de bien des manières différentes ; mais la formule suivante fait comprendre le mode de production du sulfazate de potasse :

$$S^4AzH^3O^{14}, 3KO = 4SO^2, AzO^3, H^3O^3, 3KO.$$

Il devient facile de se rendre compte de la formation de ce sel ; on voit, en effet, que, sous l'influence de la potasse, 1 équivalent d'acide azoteux s'est combiné à 4 équivalents d'acide sulfureux, et 3 équivalents d'eau, pour produire un acide quaternaire qui contient de l'oxigène, du soufre, de l'hydrogène et de l'azote, et que j'ai nommé *acide sulfazique.*

Le sulfazate de potasse n'est pas, comme je m'en suis assuré, le premier sel qui prend naissance dans la réaction de l'acide sulfu-

Digitized by Google

reux sur l'azotite de potasse; mais les sels qui précèdent le sulfazate de potasse, qui seraient représentés par :

$$SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO;$$
$$2SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO;$$
$$3SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO,$$

sont très solubles dans l'eau et restent en dissolution. J'ai pu cependant, comme je le dirai plus loin, obtenir par une méthode détournée le sel qui a pour composition :

$$3SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO.$$

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfazate de potasse, elle éprouve une série de modifications sur lesquelles j'insisterai dans la suite de ce mémoire. Je ne parlerai ici que du dernier terme de décomposition.

Après un certain temps d'ébullition, la liqueur, qui était d'abord très fortement alcaline, devient neutre et même légèrement acide. Le sulfazate de potasse est alors complétement décomposé, et on ne retrouve dans la liqueur que des sulfates de potasse et d'ammoniaque. Pendant l'ébullition, il se dégage de l'oxigène.

Cette décomposition peut être représentée de la manière suivante :

$$\underbrace{S^4AzH^3O^{14}, 3KO}_{\text{Sulfazate de potasse.}} + HO = 3(SO^3, KO) + SO^3, AzH^3, HO + O^2.$$

La transformation d'un sel sulfazoté en sulfate de potasse et en sulfate ammoniacal, sous l'influence de l'eau, est en quelque sorte la propriété fondamentale de cette classe de sel. Je la considère comme une des plus remarquables. En prenant, en effet, pour exemple la décomposition du sulfazate de potasse dans l'eau, cette réaction démontre, jusqu'à un certain point, que l'azote n'est pas resté dans l'acide sulfazique à l'état d'acide azoteux, puisqu'il produit de l'ammoniaque, quand on modifie le sulfazate de potasse en le soumettant à une influence de décomposition aussi faible que celle qui résulte de l'action de l'eau bouillante.

Lorsqu'on chauffe le sulfazate de potasse cristallisé, il se décompose brusquement, laisse un résidu de sulfate de potasse, et dégage de l'acide sulfureux, de l'ammoniaque et des vapeurs rutilantes.

Le sulfazate de potasse, traité par des acides étendus, ne paraît

Digitized by Google

pas se décomposer immédiatement; mais, soumis à l'action des acides concentrés, il dégage des vapeurs rutilantes et se transforme en sulfate de potasse et en sulfate d'ammoniaque.

On voit donc que, selon les influences de décomposition qui agissent sur le sulfazate de potasse, l'azote contenu dans ce sel donne de l'ammoniaque ou du deutoxide d'azote.

Les phénomènes que présente le sulfazate de potasse, lorsqu'on le met en présence des sels métalliques, démontrent clairement que le groupement qui constitue l'acide sulfazique ne paraît exister qu'en présence de la potasse en excès; car, lorsqu'on verse une dissolution de sulfazate de potasse dans un sel de baryte, de strontiane ou de tout autre sel métallique, il se forme des dépôts d'oxides métalliques, et la liqueur contient les produits de la décomposition du sulfazate de potasse. J'ai donc dû renoncer à produire par double décomposition des sels correspondant au sulfazate de potasse.

Il m'a été impossible de retirer l'acide sulfazique du sulfazate de potasse. Lorsqu'on traite, en effet, ce sel par de l'acide tartrique ou de l'acide hydrofluosilicique, les éléments de l'acide sulfazique se séparent immédiatement, et donnent de l'acide sulfurique, de l'ammoniaque ou du deutoxide d'azote.

J'ai essayé inutilement de combiner l'acide sulfazique avec d'autres bases que la potasse, en faisant arriver de l'acide sulfureux dans des azotites solubles. J'ai obtenu ainsi des sels sulfazotés, mais qui ne correspondaient pas par leur composition au sulfazate de potasse.

L'acide sulfazique offre donc l'exemple singulier d'un acide qui, d'une part, ne peut être obtenu à l'état isolé, et qui, d'une autre part, n'existe qu'en présence d'un grand excès d'une base énergique, comme la potasse.

Cette propriété, que nous retrouverons presque dans tous les acides sulfazotés, se comprend facilement. Il faut, en effet, toute l'énergie de la potasse pour maintenir en une seule molécule quatre éléments, l'oxigène, le soufre, l'hydrogène et l'azote, qui peuvent se grouper de différentes manières pour constituer des composés plus simples et d'une grande stabilité, tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfurique, le deutoxide d'azote, l'acide hypo-azotique, l'acide azotique et l'ammoniaque.

Aussi verra-t-on toujours, dans la suite de ce travail, les acides sulfazotés ou leurs sels se décomposer complétement ou en partie seulement, lorsqu'on les soumettra à des influences qui peuvent déterminer la production de quelques composés plus stables.

Digitized by Google

Cette mobilité des corps sulfazotés donne, du reste, à leur étude un puissant intérêt.

En considérant le sulfazate de potasse comme un sel neutre, l'acide sulfazique devient *tribasique*.

Action de l'eau froide sur le sulfazate de potasse.

L'action que l'eau exerce sur les sels sulfazotés est presque toujours une des parties les plus intéressantes de leur histoire. C'est, en effet, dans cette circonstance que les molécules des acides sulfazotés peuvent être modifiées, en quelque sorte, d'une manière lente et successive et donner naissance à de nouveaux groupements.

Tous les sels sulfazotés, soumis à l'action de l'eau bouillante, éprouvent une décomposition que l'on peut exprimer d'une manière générale; ils se changent, dans ce cas, en sulfates métalliques et en sulfates d'ammoniaque, et dégagent de l'oxigène lorsque leur molécule contient plus d'oxigène que n'en demande le soufre pour produire de l'acide sulfurique.

Mais lorsqu'on traite un sel sulfazoté par l'eau froide, il donne de nouveaux sels sulfazotés, soit en éprouvant un simple dédoublement, ou en perdant une certaine quantité de soufre qui passe à l'état d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique.

J'ai déjà dit précédemment que le sulfazate de potasse est décomposé dans l'eau bouillante en sulfates de potasse et d'ammoniaque, et qu'il dégage de l'oxigène; mais lorsqu'on le dissout dans de l'eau froide et qu'on laisse évaporer spontanément la liqueur, il se décompose autrement et produit deux nouveaux sels: l'un cristallise en gros cristaux rhomboédriques, et sera étudié plus loin sous le nom de *sulfazotate de potasse basique*, et l'autre reste en dissolution; j'ai nommé ce dernier sel *sulfazite de potasse*. Cette décomposition est représentée par la formule suivante :

$$\underset{\text{Sulfazate de potasse.}}{2(S^4AzH^3O^{14}, 3KO)} = \underset{\text{Sulfazite de potasse.}}{S^3AzH^3O^{12}, 3KO} + \underset{\text{Sulfazotate de potasse.}}{S^5AzH^3O^{16}, 3KO.}$$

J'examinerai successivement ces deux sels, qui contiennent, comme on le voit, des acides sulfazotés nouveaux.

SULFAZITE DE POTASSE.

Le sulfazite de potasse prend naissance dans la décomposition du sulfazate de potasse sous l'influence de l'eau.

Il est, dans ce cas, mélangé à du sulfazotate de potasse basique;

Digitized by Google

mais ce sel est assez peu soluble dans l'eau froide. Lorsqu'on soumet à l'évaporation spontanée, en présence d'un excès d'alcali, un mélange de sulfazite et de sulfazotate de potasse basique, ce dernier sel se dépose en premier lieu, et le sulfazite de potasse reste dans les eaux-mères ; en les évaporant convenablement, elles finissent par laisser cristalliser du sulfazite de potasse.

Le sulfazite de potasse est blanc ; sa réaction est fortement alcaline; il est insoluble dans l'alcool et l'éther, et très soluble dans l'eau. Il peut cristalliser, mais la forme de ses cristaux n'est pas facile à déterminer et présente l'aspect de mamelons.

Ce sel, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants

Détermination de la potasse.

Sel,	0,335
Sulfate de potasse,	0,285
Potasse,	0,154

D'où 45,97 p. c. de potasse.

Détermination du soufre.

Sel,	0,349
Sulfate de baryte,	0,412
Soufre,	0,0568

D'où 16,27 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

Sel,	0,500
Eau,	0,050

D'où 1,11 p. c. d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

Sel,	0gr,932
Azote corrigé,	38cc,44
En poids,	0gr,0487

D'où 5,22 p. c. d'azote.

En représentant le sel par la formule :

$$S^3AzH^3O^{12}, 3KO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Digitized by Google

Soufre,	15,93
Azote,	4,67
Hydrogène,	0,99
Potasse,	46,73
Oxigène,	31,68
	100,00

Le sulfazite de potasse, qui présente une grande analogie avec le sulfazate de potasse, peut facilement en être distingué par un caractère bien tranché. J'ai dit, en effet, que le sulfazotate de potasse n'est pas décomposé par l'action des acides étendus, ou du moins très lentement. Le sulfazite de potasse, au contraire, traité par un acide faible, est immédiatement détruit, forme du sulfate de potasse et du deutoxide d'azote qui se dégage.

Le sulfazite de potasse est, de tous les sels sulfazotés, celui qui résiste le plus longtemps à l'action de l'eau. Cependant, lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, elle se transforme complétement en sulfate de potasse et en ammoniaque, et dégage de l'oxigène, comme l'indique la formule suivante :

$$SAzH^3O^{12}, 3KO = 3(SO^3, KO) + AzH^3 + O^2.$$

Si l'on chauffe le sulfazite de potasse cristallisé, il dégage des vapeurs rutilantes et de l'ammoniaque en proportion assez faible.

Les réactions qui précèdent démontrent que, lorsqu'on décompose le sulfazite de potasse par la chaleur ou par l'action d'un acide, l'azote paraît avoir une certaine tendance à se dégager à l'état de deutoxide d'azote ou d'acide hypo-azotique ; dans le groupement qui constitue l'acide sulfazeux, l'acide azoteux n'est donc pas encore détruit; il peut, du moins, reparaître lorsqu'on décompose le sulfazite de potasse ; tandis que, dans les autres sels sulfazotés, on verra qu'à mesure que la proportion de soufre augmente, ce n'est plus à l'état de deutoxide d'azote que l'azote se dégage lorsqu'on décompose ces derniers sels sulfazotés, mais toujours à l'état d'ammoniaque.

Le sulfazite de potasse, semblable au sulfazate de potasse, est décomposé lorsqu'on le met en présence des sels métalliques. Il m'a été impossible de retirer l'acide sulfazeux du sulfazite de potasse. J'ai dit, en effet, que ce sel était détruit par les acides les plus faibles, et que l'acide sulfazeux, à l'état de liberté, se décomposait immédiatement en acide sulfurique et en deutoxide d'azote.

Le groupement $S^3AzH^9O^{12} = 3SO^2, AzO^3, H^3O^3$, auquel je donne

Digitized by Google

le nom d'*acide sulfazeux*, ne peut donc exister qu'en présence de 3 équivalents de potasse ; il se détruit lorsqu'on enlève au sel une certaine quantité de base, ou qu'on essaie de remplacer la potasse par une base moins énergique.

Je n'ai pu me procurer jusqu'à présent qu'une petite quantité de sulfazite de potasse ; elle ne m'a pas permis d'examiner avec détail l'action que l'eau froide exerce à la longue sur lui.

Je me suis assuré cependant que l'eau le décompose et paraît produire un nouveau sel sulfazoté. Tout me porte à croire que le sulfazite de potasse se dédouble dans l'eau de la manière suivante :

$$2(S^3AzH^3O^{12}, 3KO) = S^2AzH^3O^{10}, 3KO + S^4AzH^3O^{14}, 3KO;$$

il se formerait, comme on le voit dans ce cas, du sulfazate de potasse $S^4AzH^3O^{14}$,3KO, et un nouveau sel, $S^2AzH^3O^{10}$,3KO, qui pourrait être représenté par $2SO^2$, AzO^3, 3KO, qui contiendrait donc un acide sulfazoté formé par la combinaison de 2 équivalents d'acide sulfureux, 1 équivalent d'acide azoteux et 3 équivalents d'eau. Cet acide serait le second acide de la série que j'ai établie au commencement de ce mémoire.

MÉTASULFAZOTATE DE POTASSE.

J'ai donné le nom *métasulfazotate de potasse* à un sel que l'on produit souvent en faisant passer de l'acide sulfureux dans une dissolution d'azotite de potasse moyennement concentrée. Il arrive un moment où la liqueur se prend en une gelée transparente entièrement semblable à de l'empois ou bien à du pectate de potasse.

On peut aussi former du métasulfazotate de potasse en soumettant à l'ébullition une dissolution de sulfazate de potasse ; la liqueur se prend en gelée par le refroidissement et laisse déposer du métasulfazotate de potasse.

Lorsqu'on mélange des dissolutions de sulfazate et de sulfazite de potasse, on donne souvent naissance à du métasulfazotate de potasse.

Ce sel diffère beaucoup, par ses propriétés physiques, des sels qui ont été examinés précédemment ; il n'est pas cristallisable et jouit de la propriété de faire prendre en masse une grande quantité d'eau ; il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le comprime fortement, il forme une masse transparente qui ressemble tout-à-fait à de la cire.

Ce sel a été analysé par les procédés ordinaires ; il a donné les résultats suivants :

Digitized by Google

Détermination de la potasse.

I.	Sel,	1,000
	SO^3, KO,	0,773
	KO,	0,4179

D'où 41,79 p. c. de potasse.

II.	Sel,	0,665
	SO^3, KO,	0,522
	KO,	0,282

D'où 42,40 p. c. de potasse.

III.	Sel,	0,500
	SO^3, KO,	0,396
	KO,	0,214

D'où 42,80 p. c. de potasse.

IV.	Sel,	0,193
	SO^3, KO,	0,153
	KO,	0,0827

D'où 42,84 p. c. de potasse.

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,387
	SO^3, BaO,	0,470
	Soufre,	0,0648

D'où 16,74 p. c. de soufre.

II.	Sel,	0,387
	SO^3. BaO,	0,471

D'où 16,74 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

Sel,	0,500
Eau,	0,045
Hydrogène,	0,005

D'où 1,00 p. c. d'hydrogène.

Digitized by Google

Détermination de l'azote.

Sel,	1gr,000
Azote corrigé,	38cc,00
En poids,	0gr,0481

D'où 4,81 p. c. d'azote.

Il résulte des analyses précédentes que le métasulfazotate de potasse peut être représenté par la formule

$$S^7Az^2H^8O^{28}, 6KO,$$

qui, elle-même, peut être décomposée en

$$S^4AzH^3O^{14}, 3KO + S^3AzH^2O^{12}, 3KO + 2HO.$$

Le métasulfazotate peut donc être considéré comme un sel double qui résulte de la combinaison d'équivalents égaux de sulfazite et de sulfazate de potasse. Ces deux sels ont pris, en se combinant, deux équivalents d'eau. En admettant la formule précédente, la théorie donne les nombres suivants:

Soufre,	17,16
Azote,	4,31
Hydrogène,	1,21
Oxigène,	34,17
Potasse,	43,15
	100,00

Quelques expériences semblent indiquer que le métasulfazotate de potasse est un sel double formé par la combinaison du sulfazite et du sulfazate de potasse. En effet, le métasulfazotate de potasse se produit, comme je l'ai dit, en mélangeant deux dissolutions de sulfazate et de sulfazite de potasse. Il présente, en outre, toutes les propriétés des sels qui l'ont engendré.

Lorsqu'on le traite par des acides faibles, il dégage du deutoxide d'azote comme le sulfazite de potasse.

Quand on le met en contact avec l'eau et qu'on élève la température du liquide, il se décompose en sulfazite et en sulfazotate de potasse.

Le métasulfazotate de potasse éprouve une décomposition assez curieuse lorsqu'on le chauffe. Si l'on met dans une étuve des plaques transparentes de ce sel, à la température de 50 ou 60°, on voit

Digitized by Google

le métasulfazotate se transformer en une infinité de cristaux parfaitement définis de sulfazotate de potasse basique, et il s'écoule un liquide qui contient du sulfazite de potasse.

Aussi le métasulfazotate de potasse n'a-t-il jamais pu être desséché que dans le vide.

Ce sel est décomposé complétement par une température de 250°; il se transforme en sulfate de potasse, dégage de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux.

Les sels métalliques détruisent le métasulfazotate de potasse.

Il m'a été impossible d'isoler l'acide métasulfazotique; cet acide se décompose immédiatement en acide sulfurique et en deutoxide d'azote.

Telles sont les principales propriétés du métasulfazotate de potasse, que l'on peut considérer soit comme un sel sulfazoté particulier, soit comme un sel double.

Je prouverai, dans la suite de ce mémoire, que d'autres sels sulfazotés peuvent aussi s'unir entre eux et former des sels doubles semblables au métasulfazotate de potasse, et qui, lorsqu'on les fait dissoudre dans l'eau, régénèrent les sels qui les ont produits.

Les composés qui précèdent ont été placés en tête de ce travail pour conserver aux faits leur ordre naturel. Je devais, en effet, parler d'abord des sels sulfazotés qui se forment en premier lieu, lorsqu'un azotite est soumis à l'action de l'acide sulfureux, et dont, par conséquent, les molécules sont les plus simples. Mais si j'avais dû étudier les sels sulfazotés d'après leur importance chimique, et faire connaître immédiatement les corps qui, par l'ensemble de leurs propriétés, donnent l'idée la plus nette d'un sel sulfazoté, je n'aurais certainement pas mis en première ligne le sulfazite et le sulfazate de potasse, dont la préparation est difficile, qui ne peuvent être purifiés qu'incomplétement, parce que l'eau les décompose. Les réactions de ces sels se trouvent en outre fort limitées, par la présence d'un excès d'alcali qui est indispensable à leur existence, et qui empêche d'examiner les phénomènes de double décomposition que produisent ces sels lorsqu'on les met en contact avec les autres sels métalliques.

Les composés qu'il me reste à faire connaître maintenant jouissent, au contraire, de propriétés qui rendent leur étude plus facile.

Ils se déposent de leur dissolution en cristaux volumineux qui, par la régularité de leurs formes, rappellent les plus beaux sels de la chimie; on peut les faire dissoudre à plusieurs reprises dans l'eau sans les décomposer.

Le sel que je vais décrire ici, sous le nom de *sulfazotate de po-*

Digitized by Google

tasse basique, est peut-être un des plus importants de toute la série des sels sulfazotés, à cause de sa production facile, et surtout par le nombre de nouveaux sels qu'il peut former lorsqu'on le soumet à l'action des réactifs. J'examinerai donc ces propriétés avec détail.

SULFAZOTATE DE POTASSE BASIQUE.

Le sulfazotate de potasse basique prend naissance dans un grand nombre de circonstances. Nous avons déjà vu qu'il se forme lorsqu'on met dans l'eau les deux sels précédents, c'est-à-dire le sulfazate et le sulfazotate de potasse; ces sels se dédoublent en sulfazite, qui reste dans la dissolution, et en sulfazotate basique, qui se dépose en cristallisant. Comme la décomposition de ces sels se fait lentement, c'est ordinairement dans cette circonstance que se forment les plus beaux cristaux de sulfazotate de potasse basique.

Mais lorsqu'on veut obtenir une grande quantité de sulfazotate de potasse basique, il faut produire ce sel par l'action directe de l'acide sulfureux sur un azotite; le procédé que je vais donner m'a permis souvent de préparer en peu de temps plus de 1 kilog. de sulfazotate de potasse basique.

Je commence par former un azotite de potasse par la méthode que j'ai indiquée précédemment; je fais passer ensuite dans sa dissolution, concentrée et rendue fortement alcaline, assez d'acide sulfureux pour que la liqueur laisse déposer du sulfazate de potasse, bien reconnaissable à sa grande solubilité dans l'eau pure, à son insolubilité dans une liqueur alcaline, et à son aspect soyeux.

A ce moment, j'ajoute dans la liqueur la quantité d'eau strictement nécessaire pour dissoudre le sulfazate de potasse, et je continue à faire passer de l'acide sulfureux, en ayant le soin de maintenir la liqueur fortement alcaline; la dissolution s'échauffe considérablement; elle se trouble bientôt, et laisse déposer des cristaux durs et brillants de sulfazotate de potasse basique, et qui sont souvent assez abondants pour faire prendre la liqueur en masse. Pour purifier le sulfazotate de potasse basique ainsi obtenu, je le fais cristalliser à plusieurs reprises dans une liqueur qui contient de la potasse; sans cette précaution, le sulfazotate de potasse se décomposerait en partie.

Le sulfazotate de potasse basique est blanc, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; sa saveur est légèrement caustique. Il exerce sur les réactifs colorés une réaction très sensiblement alcaline. Il cristallise en prismes rhomboïdaux, qui sont souvent volumineux.

Digitized by Google

Il est beaucoup plus stable que les sels précédents; il peut supporter une température de 140° sans se décomposer. L'eau n'agit que lentement sur lui, comme je le prouverai plus loin.

Il a présenté la composition suivante :

Détermination de la potasse.

I.	Sel,	1,394
	SO^3, KO,	1,003
	Potasse,	0,542

D'où 38,88 p. c. de potasse.

II.	Sel,	1,047
	SO^3, KO,	0,750
	Potasse,	0,405

D'où 38,68 p. c. de potasse.

III.	Sel,	0,490
	SO^3, KO,	0,347
	Potasse,	0,187

D'où 38,17 p. c. de potasse.

IV.	Sel,	0,340
	SO^3, KO,	0,242
	KO,	0,130

D'où 38,23 p. c. de potasse.

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,915
	SO^3, BaO,	1,473
	Soufre,	0,203

D'où 22,18 p. c. de soufre.

II.	Sel,	0,855
	SO^3, BaO,	1,374
	Soufre,	0,189

D'où 22,10 p. c. de soufre.

III.	Sel,	0,905
	SO^3, BaO,	1,453
	Soufre,	0,200

D'où 22,09 p. c. de soufre.

Digitized by Google

IV.	Sel,	0,914
	SO^3, BaO,	1,462
	Soufre,	0,201

D'où 21,99 p. c. de soufre.

V.	Sel,	1,000
	SO^3, BaO,	1,625
	Soufre,	0,224

D'où 22,41 p. c. de soufre.

VI.	Sel,	1,640
	SO^3, BaO,	2,652
	Soufre,	0,366

D'où 22,32 p. c. de soufre.

VII.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,799
	Soufre,	0,110

D'où 22,00 p. c. de soufre.

VIII.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,809
	Soufre,	0,111

D'où 22,22 p. c. de soufre.

IX.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,812

D'où 22,30 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.	Sel,	1,223
	Eau,	0,074
	Hydrogène,	0,00822

D'où 0,67 p. c. d'hydrogène.

II.	Sel,	0,970
	Eau,	0,072
	Hydrogène,	0,008

D'où 0,82 p. c. d'hydrogène.

III.	Sel,	0,811

Digitized by Google

	Eau,	0,060
	Hydrogène,	0,006

D'où 0,82 p. c. d'hydrogène.

IV.	Sel,	0,897
	Eau,	0,060

D'où 0,79 p. c. d'hydrogène.

V.	Sel,	0,500
	Eau,	0,040

D'où 0,88 p. c. d'hydrogène.

VI.	Sel,	0,500
	Eau,	0,044

D'où 0,97 p. c. d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.	Sel,	1gr,000
	Azote corrigé,	37cc,60

D'où 4,69 p. c. d'azote.

II.	Sel,	1gr,000
	Azote corrigé,	33cc,70

D'où 4,27 p. c. d'azote.

III.	Sel,	1gr,604
	Azote corrigé,	56cc,09

D'où 4,49 p. c. d'azote.

En calculant, d'après les nombres précédents, la formule de sulfazotate de potasse basique, on reconnait que ce sel peut être représenté par

$$S^5AzH^{50}O^{16}, 3KO.$$

La théorie donne les nombres suivants :

Soufre,	21,89
Azote,	3,55
Hydrogène,	0,61
Oxigène,	34,91
Potasse,	38,54
	100,00

Digitized by Google

Si l'on rapproche la formule du sulfazotate de potasse de celle qui représente le sulfazate $S^4AzH^3O^{14},3KO$, on voit que ces deux sels ne diffèrent que par 1 équivalent d'acide sulfureux. Ce rapport de composition se trouve confirmé par l'expérience ; car on a vu précédemment le sulfazate de potasse se transformer en sulfazotate de potasse, sous l'influence de l'acide sulfureux.

Le sulfazotate de potasse basique contient un acide que je nomme *acide sulfazotique*, et qui peut être représenté par 5 équivalents d'acide sulfureux, 1 équivalent d'acide azoteux et 3 équivalents d'eau. En effet,

$$S^5AzH^3O^{16}, 3KO = 5SO^2, AzO^3, 3HO, 3KO.$$

J'examinerai maintenant les propriétés de sulfazotate de potasse basique. Mais comme les réactions de ce sel sont très nombreuses, et que chacune, prise en particulier, donne naissance en quelque sorte à une nouvelle classe de sels, l'étude de ce corps demande à être faite avec beaucoup d'ordre, et je consacrerai un chapitre particulier à l'examen de chaque réaction du sulfazotate de potasse basique.

Action de la chaleur sur le sulfazotate de potasse basique.

Lorsqu'on chauffe le sulfazotate de potasse basique dans une étuve, on voit que, jusqu'à 140° degrés, les cristaux conservent leur transparence et ne perdent pas de leur poids ; mais entre 140 et 160°, ils se ternissent et commencent à se décomposer. Le sel, chauffé à la température de 200° environ, dégage des vapeurs rutilantes de l'acide sulfureux et du sulfite d'ammoniaque, et laisse toujours un résidu de sulfate acide de potasse. Cette décomposition du sulfazotate par la chaleur se fait d'une manière brusque ; elle rappelle, jusqu'à un certain point, celle des carbazotates ou des indigotates.

Action des acides sur le sulfazotate de potasse basique.

Tous les acides décomposent le sulfazotate de potasse basique ; mais les produits de cette réaction varient avec la concentration et l'énergie des acides que l'on emploie.

Lorsqu'on verse, dans une dissolution chaude de sulfazotate de potasse basique, des acides concentrés, les éléments de l'acide sulfazotique se dissocient ; il se dégage alors du deutoxide d'azote.

Mais les phénomènes sont différents lorsqu'on fait réagir sur des

Digitized by Google

dissolutions de sulfazotate de potasse basique des acides énergiques très dilués, ou bien des acides faibles.

Dans ce cas, les acides prennent une partie de la base et transforment le sulfazotate de potasse basique en un nouveau sel que je nomme *sulfazotate neutre de potasse*.

J'ai examiné successivement l'action des différents acides sur le sulfazotate de potasse basique, et j'indiquerai les résultats que m'a présentés cette réaction.

Lorsqu'on fait passer dans une dissolution de sulfazotate de potasse basique de l'acide carbonique, l'acide est absorbé lentement; la liqueur, au bout d'un certain temps, laisse déposer de beaux cristaux de sulfazotate de potasse neutre. Cette décomposition est assez lente, car il faut environ deux ou trois heures pour transformer complétement en sulfazotate neutre de potasse 30 grammes de sulfazotate de potasse basique.

L'acide sulfhydrique agit comme l'acide carbonique, peut-être avec un peu plus de rapidité, et transforme le sulfazotate basique en sulfazotate neutre. J'avais pensé que cet acide pourrait peut-être produire un sel particulier, en entrant lui-même dans la molécule de l'acide sulfazoté. Mais l'acide sulfhydrique se comporte comme un autre acide, donne naissance à du sulfazotate neutre, et forme du sulfure de potassium, avec une partie de la base contenue dans le sulfazotate de potasse basique.

Les acides sulfureux et chlorhydrique, employés en proportion convenable, produisent aussi du sulfazotate de potasse neutre, en réagissant sur le sulfazotate basique; mais un excès de ces acides décompose le sel neutre: il en est de même de l'acide sulfurique, qui, à l'état concentré, dégage du deutoxide d'azote, mais qui, en dissolution très étendue, forme du sulfazotate neutre de potasse.

L'acide azotique décompose immédiatement le sulfazotate de potasse basique, ne produit pas de sulfazotate neutre, et transforme complétement le soufre du sulfazotate en acide sulfurique; l'azote du sel se dégage en grande partie à l'état de gaz rutilant.

Mais de tous les acides, celui que j'ai employé avec le plus d'avantage pour préparer le sulfazotate de potasse neutre est l'acide acétique.

Une dissolution de sulfazotate de potasse basique, traitée par un léger excès d'acide acétique, laisse presque immédiatement déposer une abondante cristallisation de sulfazotate de potasse neutre.

Il est cependant une précaution importante à prendre dans cette préparation : si la dissolution du sulfazotate de potasse basique a été faite à chaud, on doit laisser refroidir la liqueur et ne verser

Digitized by Google

l'acide acétique que lorsqu'elle commence à cristalliser ; car si l'on ajoutait de l'acide acétique dans une dissolution bouillante de sulfazotate de potasse basique, il se ferait une vive effervescence de deutoxide d'azote, que rien ne pourrait arrêter, et le sel serait complétement décomposé en sulfate de potasse et sulfate d'ammoniaque.

SULFAZOTATE DE POTASSE NEUTRE.

Ce sel prend naissance dans plusieurs circonstances que j'ai fait connaître en partie dans le chapitre précédent; je résumerai ici les principales :

1° On obtient le sulfazotate neutre de potasse en traitant le sulfazotate de potasse basique par un acide faible ou par un acide énergique convenablement étendu.

2° Lorsqu'on soumet le sulfazotate de potasse basique à l'action de quelques sels, et principalement de l'acétate de plomb ou du chlorure de baryum, il se précipite des sels doubles de potasse et de plomb, de potasse et de baryte, dont je donnerai plus loin la composition ; et il reste dans la liqueur du sulfazotate de potasse neutre.

3° Ce sel s'obtient encore en faisant arriver de l'acide sulfureux dans de l'azotite de potasse ; si la liqueur est concentrée et très alcaline, c'est du sulfazotate de potasse basique qui se forme ; lorsque la liqueur est étendue, c'est le sel neutre qui se précipite.

4° On peut enfin transformer le sulfazotate de potasse basique en sel neutre, en faisant bouillir une dissolution de sel basique et arrêtant l'ébullition au moment où le sel devient acide.

Le sulfazotate neutre de potasse est blanc, moins soluble dans l'eau que le sel basique ; il est insoluble dans l'alcool ; il cristallise avec une régularité remarquable ; on l'obtient en octaèdres allongés ; il diffère des sels sulfazotés qui ont été examinés précédemment, en ce qu'il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés ; sa saveur est à peine appréciable. Soumis à l'analyse, il a présenté la composition suivante :

Détermination de la potasse.

I.	Sel,	0,431
	SO^3, KO,	0,231
	KO,	0,125

D'où 29,00 p. c. de potasse.

Digitized by Google

II.	Sel,	0,300
	SO^3, KO,	0,160
	KO,	0,086

D'où 28,08 p. c. de potasse.

III.	Sel,	0,508
	SO^3, KO,	0,271
	KO,	0,146

D'où 28,73 p. c. de potasse.

Détermination du soufre.

Sel,	0,500
SO^3, BaO,	0,880
KO,	0,121

D'où 28,73 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.	Sel,	0,500
	Eau,	9,080
	Hydrogène,	0,0088

D'où 1,76 p. c. d'hydrogène.

II.	Sel,	0,500
	Eau,	0,088
	Hydrogène,	0,0097

D'où 1,94 p. c. d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.	Sel,	1gr,000
	Azote corrigé,	35cc,7

D'où 4,526 p. c. d'azote.

II.	Sel,	1gr,000
	Azote,	36cc,1

D'où 4,577 p. c. d'azote.

III.	Sel,	1gr,000
	Azoté corrigé,	36cc,1

D'où 4,577 p. c. d'azote.

Digitized by Google

IV. Sel,	1gr,000
Azote corrigé,	85cc,6

D'où 4,513 p. c. d'azote.

Il résulte des analyses précédentes que le sulfazotate neutre de potasse peut être représenté par cette formule :

$$S^5AzH^3O^{16}, 2KO, 2HO.$$

La théorie donne :

Soufre,	23,81
Azote,	4,19
Hydrogène,	1,47
Potasse,	27,90
Oxigène,	42,63
	100,00

On voit donc que ce sel ne diffère du sulfazotate de potasse basique que par un équivalent de base qui se trouve remplacé par 2 équivalents d'eau. Il est très probable qu'un de ces équivalents d'eau joue le rôle de base, et que l'autre équivalent doit être considéré comme de l'eau de cristallisation.

Il est, du reste, très facile de transformer le sulfazotate neutre de potasse en sulfazotate basique : lorsqu'on met ce sel en contact avec un excès d'alcali, il s'échauffe fortement, perd sa transparence et se transforme immédiatement en sulfazotate de potasse basique.

Le sel obtenu en traitant le sulfazotate neutre de potasse par un excès d'alcali, a toutes les propriétés du sulfazotate de potasse basique, et présente exactement la même forme cristalline ; j'ai voulu cependant constater cette identité par l'analyse, et j'ai déterminé la potasse et le soufre d'un sel basique préparé en traitant le sulfazotate de potasse neutre par un excès de potasse. Je citerai ici les résultats de cette analyse :

Détermination de la potasse.

Sel,	0,345
SO^3, KO,	0,241
KO,	0,130

D'où 37,6 p. c. de potasse.

Digitized by Google

Détermination du soufre.

Sel,	0,365
SO^3, BaO,	0,568
Soufre,	0,078

D'où 21,8 p. c. de soufre.

La composition théorique du sulfazotate de potasse basique donne 21,8 p. c. de soufre et 38,54 p. c. de potasse.

Ainsi l'acide sulfazotique peut se combiner avec la potasse en deux proportions, pour former un sel basique qui contient 1 équivalent de potasse; et un sel neutre qui est formé de 1 équivalent d'acide, 2 équivalents de potasse et 2 équivalents d'eau.

La composition des deux sulfazotates de potasse est établie par l'analyse et confirmée par l'expérience, puisque le sulfazotate de potasse basique se transforme en sulfazotate neutre lorsqu'on le traite par un acide faible, et que le sulfazotate de potasse neutre revient à l'état de sel basique sous l'influence d'un excès de potasse. Cette expérience m'a paru importante; car il existe de si faibles différences entre les nombres qui représentent la composition en centièmes des sels sulfazotés, que j'ai toujours été heureux de confirmer mes analyses par des réactions.

Je dois faire remarquer ici que les mots de *sels neutres* et *sels basiques* ne sont employés que pour indiquer la réaction des deux sulfazotates de potasse : on pourrait soutenir, avec tout autant de raison, que le sel que je nomme basique est le sel neutre, et que le sel neutre est un sel acide. J'ai nommé *sel neutre* celui qui n'exerce aucune action sur les réactifs colorés, et *sel basique* celui qui présente une réaction alcaline.

Les considérations si intéressantes que l'on doit à M. Chevreul sur la neutralité des sels trouvent ici leur application.

Le sulfazotate neutre de potasse, chauffé à 200°, se décompose, comme tous les sels sulfazotés, en donnant naissance à du sulfate de potasse, à de l'acide sulfureux et à de l'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution, on le décompose beaucoup plus rapidement que le sulfazotate basique. Il devient, dans ce cas, immédiatement acide, et se transforme en bisulfate de potasse et en un nouveau sel sulfazoté.

Les cristaux de sulfazotate neutre de potasse ne se conservent pas, même dans un flacon hermétiquement bouché; ils deviennent, au

Digitized by Google

bout de quelques jours, opaques, et éprouvent une décomposition fort curieuse, qui sera examinée avec détail plus loin.

Le sulfazotate neutre de potasse ne précipite pas les sels neutres de plomb, les sels de baryte, les sels d'argent; il diffère sous ce rapport du sulfazotate de potasse basique, qui dans ces différentes circonstances forme des sels doubles peu solubles dans l'eau.

Lorsqu'on mélange du sulfazotate neutre de potasse avec une des dissolutions métalliques que je viens de citer, et que l'on évapore la liqueur, les deux sels cristallisent séparément.

Les acides faibles ou les acides énergiques étendus n'exercent à froid aucune action sur le sulfazotate neutre de potasse; mais, sous l'influence de la chaleur, ils décomposent complétement ce sel et dégagent du deutoxide d'azote.

L'acide azotique, même étendu, réagit sur le sulfazotate neutre de potasse, et transforme le soufre qu'il contient en acide sulfurique.

Le chlore exerce la même action oxidante.

Telles sont les principales propriétés du sel qui prend naissance lorsqu'on décompose le sulfazotate de potasse basique par un acide étendu. J'examinerai maintenant les autres sels qui sont produits par le sulfazotate de potasse basique.

Action des sels métalliques sur le sulfazotate de potasse basique.

Presque tous les sels métalliques forment d'abondants précipités dans la dissolution de sulfazotate de potasse basique. J'ai essayé de purifier ces sels par différentes méthodes; je les ai ensuite soumis à des analyses nombreuses. Mes résultats n'ont présenté entre eux aucune concordance. Cela démontre que ces sels éprouvent une décomposition partielle, pendant les lavages qui sont nécessaires pour les purifier.

Ces précipités sont, en général, solubles dans un excès de sel sulfazoté ou de sel métallique, et correspondent par leur composition au sulfazotate de potasse basique, comme je m'en suis assuré par des expériences approximatives. En étudiant cependant avec soin les différentes circonstances de production des sulfazotates insolubles, j'ai pu en préparer quelques uns qui m'ont présenté des caractères certains de pureté et me permettaient d'en faire l'analyse avec assurance.

Lorsqu'on verse, en effet, dans une dissolution concentrée et chaude de sulfazotate de potasse basique, de l'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité floconneux qui se redissout dans un excès de sulfazotate. En ajoutant ainsi le sel de plomb goutte à

Digitized by Google

goutte, la liqueur se trouble tout-à-coup, et laisse déposer un sel de plomb cristallisé dont je vais décrire les principales propriétés.

Sulfazotate de potasse de plomb cristallin.

Ce sel se prépare, comme je l'ai dit précédemment, en traitant une dissolution chaude de sulfazotate de potasse basique par de l'acétate neutre de plomb. L'acétate de plomb tribasique, versé avec précaution dans du sulfazotate de potasse basique, peut aussi donner naissance au même sel. Il est blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. Une ébullition dans l'eau le décompose. Il se détruit brusquement par la chaleur, comme tous les sels sulfazotés, dégage des vapeurs rutilantes et de l'acide sulfureux, et laisse un résidu de sulfates de plomb et de potasse. Le chlore transforme rapidement le sulfazotate de plomb et de potasse en sulfates de plomb et de potasse. L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

Détermination de la potasse.

I.	Sel,	0,405
	SO^3, KO,	0,194
	KO,	0,104

D'où 25,91 p. c. de potasse.

II.	Sel,	0,563
	SO^3, KO,	0,270
	KO,	0,145

D'où 25,75 p. c. de potasse.

Détermination de l'oxide de plomb.

I.	Sel,	0,460
	SO^3, PbO,	0,192
	PbO,	0,140

D'où 30,6 p. c. d'oxide de plomb.

II.	Sel,	0,717
	SO^3, PbO,	0,300
	PbO,	0,220

D'où 30,6 p. c. d'oxide de plomb.

Digitized by Google

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,660
	SO^3, PbO,	0,963
	Soufre,	0,102

D'où 15,9 p. c. de soufre.

II.	Sel,	0,647
	SO^3, PbO,	0,964
	Soufre,	0,102

D'où 15,7 p. c. de soufre.

III.	Sel,	0,647
	SO^3, PbO,	0,965

D'où 15,7 p. c. de soufre.

IV.	Sel,	0,442
	SO^3, PbO,	0,640
	Soufre,	0,0678

D'où 15,3 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.	Sel,	1,500
	Eau,	0,057
	Hydrogène,	0,0063

D'où 0,42 p. c. d'hydrogène.

II.	Sel,	1,500
	Eau,	0,052
	Hydrogène,	0,0065

D'où 0,43 p. c. d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.	Sel,	1gr,000
	Azote corrigé,	28cc,1
	En poids,	0gr,0356

D'où 3,56 p. c. d'azote.

II.	Sel,	1gr,500
	Azote corrigé,	40cc,5
	En poids,	0gr,0513

D'où 3,4 p. c. d'azote.

Digitized by Google

En représentant ce sel par la formule

$$2(S^5AzH^3O^{16})6KO, 3PbO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Soufre,	14,31
Azote,	2,52
Hydrogène,	0,53
Potasse,	25,16
Oxide de plomb,	29,84
Oxigène,	27,44
	100,00

On voit par l'analyse précédente que le sel de plomb dont j'ai donné la composition est un sel double qui doit être considéré comme un sel plus basique que le sulfazotate de potasse qui lui a donné naissance, puisque 2 équivalents d'acide sulfazotique se trouvent combinés à 9 équivalents de base ; tandis que, dans le sulfazotate de potasse basique, la même quantité d'acide est saturée par 6 équivalents de potasse.

Si la formule du sulfazotate double de plomb et de potasse, telle que je viens de la donner, est exacte, il est évident que ce sel, en se précipitant, doit produire de l'acide acétique libre ; et comme cet acide se trouve en présence d'un excès de sulfazotate de potasse basique, il doit former du sulfazotate de potasse neutre. Ce fait s'est trouvé confirmé de la manière la plus nette par l'expérience. Si, en effet, on verse dans un excès de sulfazotate de potasse basique de l'acétate de plomb, le sulfazotate double de plomb et de potasse se précipite, et il reste dans la liqueur du sulfazotate neutre de potasse, que l'on peut obtenir en beaux cristaux. Je donne même ce procédé comme assez avantageux pour préparer du sulfazotate neutre de potasse. La réaction de l'acétate neutre de plomb sur le sulfazotate de potasse basique peut être représentée par la formule suivante :

$$5(S^5AzH^3O^{16}, 3KO) + 3(C^4H^3O^8, PbO) + 2HO = 3(C^4H^3O^3, KO)$$

Sulfazotate de potasse. Acétate de plomb. Acétate de potasse.

$$+ 2(S^5AzH^3O^{16})6KO, 3PbO + 3(S^5AzH^3O^{16}, 2KO, 2HO.)$$

Sulfazotate de potasse et de plomb. Sulfazotate neutre de potasse.

Un excès d'acétate neutre de plomb ne trouble pas la liqueur,

Digitized by Google

parce que le sulfazotate de potasse neutre, comme je l'ai dit précédemment, n'est pas précipité par ce réactif.

Sulfazotate de potasse et de baryte.

Le sulfazotate de potasse basique, traité par un sel de baryte soluble, donne naissance à un sel blanc, gélatineux au moment de sa production, et qui devient cristallin quand on chauffe légèrement la liqueur dans laquelle il s'est précipité; en filtrant l'eau-mère et en la faisant évaporer convenablement, on obtient, comme dans le cas précédent, une abondante cristallisation de sulfazotate neutre de potasse. Cette expérience démontre déjà que les sels de baryte, en réagissant sur le sulfazotate de potasse basique, donnent naissance à un sel comparable au sel de plomb qui a été examiné dans le chapitre précédent.

Le sel de baryte insoluble doit être lavé et desséché rapidement, parce que l'eau le décompose.

Je me suis contenté de déterminer les trois éléments qui devaient fixer la composition de ce sel, c'est-à-dire le soufre, la potasse e la baryte. Je citerai les détails de cette analyse.

Détermination de la potasse.

Sel,	0,544
SO^3, KO,	0,140
Potasse,	0,0757

D'où 13,91 p. c. de potasse.

Détermination de la baryte.

I.	Sel,	0,538
	SO^3, BaO,	0,363
	BaO,	0,238

D'où 44,23 p. c. de baryte.

II.	Sel,	0,489
	SO^3, BaO,	0,335
	BaO,	0,220

D'où 44,9 p. c. de baryte.

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,576

Digitized by Google

	Soufre,	0,079

D'où 15,8 p. c. de soufre.

II.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,577

D'où 15,8 p. c. de soufre.

III.	Sel,	0,487
	SO^3, BaO,	0,562
	Soufre,	0,077

D'où 15,8 p. c. de soufre.

En représentant ce sel par la formule

$$2(S^5AzH^3O^{16})6BaO, 3KO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Soufre,	15,29
Azote,	2,69
Hydrogène,	0,57
Potasse,	13,45
Baryte,	43,65
Oxigène,	24,35
	100,00

On voit que ce sel correspond exactement au sulfazotate de plomb et de potasse cristallin ; le rapport entre l'oxigène de l'acide et l'oxigène des bases est le même dans les deux sels.

L'eau de baryte forme dans le sulfazotate de potasse basique un précipité ; j'espérais obtenir ainsi un sulfazotate de baryte sans potasse ; mais le sel, soumis à l'analyse, a présenté la même composition que celui qui se produit avec le sel de baryte.

Action du sulfazotate de potasse basique sur les sels de strontiane et les autres sels métalliques.

Par une particularité assez remarquable, l'eau de strontiane ou les sels de strontiane ne forment aucun précipité dans le sulfazotate de potasse basique. Je proposerai donc ce sel comme un réactif pouvant servir à distinguer les sels de strontiane des sels de baryte ; il me paraît plus sensible que l'acide hydrofluosilicique.

Les sels de chaux ne précipitent pas le sulfazotate de potasse basique.

Digitized by Google

Les autres sels métalliques, tels que les sels de manganèse, de fer, de cuivre, etc., forment des précipités d'oxides métalliques, et le sulfazotate de potasse basique se trouve ramené à l'état de sulfazotate neutre.

Quant à l'azotate d'argent, il exerce sur le sulfazotate de potasse une réaction toute particulière qui sera examinée plus loin.

Le sous-acétate de plomb précipite le sulfazotate neutre de potasse, et forme un sel blanc insoluble, qui se décompose lentement par l'eau et dont la purification est par cela même fort difficile.

Cependant, dans plusieurs analyses, ce sel a présenté une composition qui permet de le représenter par la formule

$$S^5AzH^3O^{16}, 5PbO, KO.$$

En comparant ce sel aux autres sulfazotates, on doit le considérer comme un sel basique. Lorsqu'on verse dans une dissolution de sulfazotate de potasse basique du sous-acétate de plomb, on obtient un mélange de sulfazotate double de potasse et de plomb cristallin, dont la composition a été donnée précédemment, et de sel basique dont je viens de parler en dernier lieu.

Telles sont les principales propriétés des sels qui prennent naissance lorsqu'on met du sulfazotate de potasse en présence des dissolutions métalliques.

J'arrive maintenant à un des points les plus intéressants de ce travail; je veux parler de la décomposition que l'eau fait éprouver aux deux sulfazotates de potasse.

Décomposition spontanée des deux sulfazotates de potasse; action de l'eau sur ces sels.

Lorsque le sulfazotate de potasse basique est parfaitement sec, il peut se conserver pendant deux ou trois mois sans altération; mais, au bout de ce temps, les cristaux perdent peu à peu leur transparence et deviennent friables et farineux. Si on les examine à cette époque, on reconnait qu'ils sont devenus fortement acides; ils ont donc éprouvé une décomposition, car leur réaction était primitivement alcaline.

Cette modification, qui est lente, comme je l'ai dit, lorsqu'on opère avec du sulfazotate de potasse basique, est beaucoup plus rapide avec le sulfazotate de potasse neutre. En quelques jours seulement ce sel est complétement décomposé.

Je dois faire ressortir d'abord cette métamorphose singulière du sulfazotate de potasse.

Digitized by Google

Il est bien curieux, en effet, de voir un corps dont les éléments sont pendant deux ou trois mois dans un état d'équilibre stable, se décomposer spontanément sans causes apparentes, pour constituer de nouveaux groupements. Ce fait n'est pas cependant sans analogie.

On cite dans la chimie organique quelques corps qui se décomposent de la même manière : ainsi l'éther azoteux peut être souvent conservé pendant longtemps sans s'altérer dans des flacons bouchés ; mais souvent aussi l'on voit cet éther se décomposer brusquement au bout de quelques jours et dégager abondamment du deutoxide d'azote.

J'ai vu se détruire ainsi, dans le cours de mon travail, les plus beaux cristaux de sulfazotate de potasse, que je voulais conserver comme échantillons.

L'eau chaude peut aussi décomposer les sulfazotates de potasse. Lorsqu'on fait bouillir, en effet, une dissolution de sulfazotate de potasse basique, ce sel se transforme d'abord en sel neutre qui devient lui-même immédiatement acide.

Cette métamorphose est lente lorsqu'on opère avec du sulfazotate de potasse basique; elle est en quelque sorte instantanée lorsque c'est une dissolution de sel neutre que l'on fait bouillir. Je dirai même qu'il faut employer des précautions toutes particulières pour dissoudre le sulfazotate neutre de potasse dans l'eau chaude, sans le décomposer en partie.

Comme les produits de la décomposition des deux sulfazotates de potasse par l'eau sont de même nature, et que le sel neutre se modifie plus facilement que le sel basique, je me contenterai d'examiner ici l'action de l'eau sur le sulfazotate neutre de potasse.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de sulfazotate neutre de potasse, j'ai dit qu'en très peu de temps elle devenait fortement acide. Si, à ce moment, on examine la liqueur, on reconnaît qu'elle contient du sulfate acide de potasse et, de plus, un sel sulfazoté nouveau.

Il m'était impossible de séparer ces deux sels par voie de cristallisation, car ils sont également solubles ; j'ai dû chercher à faire passer leurs acides sur d'autres bases.

Après bien des tentatives infructueuses, je suis parvenu enfin à isoler non seulement le sel sulfazoté nouveau qui s'est produit dans l'action de l'eau sur les sulfazotates, mais encore l'acide qu'il contient. Cette partie de mon travail m'a présenté de grandes difficultés; mais j'en ai été amplement dédommagé par la variété de réactions de la nouvelle classe de sels que j'ai découverte.

Digitized by Google

Lorsque le sulfazotate de potasse neutre a été rendu fortement acide par une ébullition de quelques minutes, ou que ses cristaux sont devenus opaques et friables par une décomposition spontanée, je traite la dissolution acide par de l'ammoniaque, de manière à saturer la liqueur, et je précipite l'acide sulfurique au moyen d'un excès de chlorure de baryum, qui n'agit pas sur le nouveau sel sulfazoté.

Si alors on ajoute dans la liqueur de l'eau de baryte, on voit immédiatement se précipiter un sel blanc cristallisé, formé par la combinaison de la baryte avec un nouvel acide sulfazoté, que je nomme *acide sulfazidique.*

Ce sel de baryte est insoluble dans l'eau froide, et peut être lavé à plusieurs reprises. En le décomposant par l'acide sulfurique, on obtient de l'acide sulfazidique qui se combine ensuite avec les différentes bases.

ACIDE SULFAZIDIQUE ET SULFAZIDATES.

L'acide sulfazidique s'obtient en décomposant le sulfazidate de baryte par une quantité convenable d'acide sulfurique. Cet acide a une saveur franchement acide; il rougit fortement la teinture de tournesol, à la manière des acides énergiques : il est soluble dans l'eau en toutes proportions, et ne cristallise pas. Il m'a été impossible, jusqu'à présent, de l'analyser à l'état isolé; mais j'ai déterminé sa composition dans les sulfazidates de potasse et de baryte. Or, il résulte de mes analyses que cet acide, à l'état anhydre, peut être représenté par la formule suivante :

$$S^2AzH^8O^7.$$

Cette composition va permettre d'expliquer quelques unes des réactions caractéristiques de cet acide.

Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, il se décompose en dégageant de l'oxigène, et se transforme en bisulfate d'ammoniaque. Or, si nous supposons que dans cette expérience 1 équivalent d'eau réagit sur l'acide sulfazidique, il devient facile d'expliquer sa transformation en bisulfate d'ammoniaque, qui est accompagnée d'un dégagement d'oxigène. En effet,

$$S^2AzH^3O^7+HO=2SO^3, AzH^3, HO+O.$$

Lorsque cette décomposition se fait lentement, l'oxigène ne se dégage pas, et se combine avec l'eau pour constituer de l'eau oxigénée.

Digitized by Google

La réaction la plus remarquable de l'acide sulfazidique est la suivante :

Quand on jette du peroxide de manganèse en poudre dans de l'acide sulfazidique même très faible, cet oxide se dissout immédiatement dans l'acide en produisant une vive effervescence d'oxigène, et la liqueur contient un sel de manganèse au minimum.

Cette propriété est, comme on le voit, bien caractéristique, car les acides les plus énergiques ne dégagent dans aucun cas, à froid, l'oxigène du peroxide de manganèse. Je ne connais que l'eau oxigénée acide qui, d'après les belles expériences de M. Thénard, agisse sur le peroxide de manganèse comme l'acide sulfazidique.

J'examinerai maintenant les propriétés de quelques sulfazidates.

Sulfazidate de potasse.

Ce sel se prépare en saturant exactement de l'acide sulfazidique par de la potasse.

Il cristallise en belles lames hexagonales d'une grande régularité.

Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool ; il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Les cristaux de ce sel chauffés dans un tube se décomposent en laissant un résidu de bisulfate de potasse ; il se dégage, en outre, des vapeurs ammoniacales et de l'oxigène. Soumis à l'analyse, il a présenté la composition suivante :

Détermination du soufre.

Sel,	0,320
SO^3, BaO,	0,510
Soufre,	0,070

D'où 21,75 p. c. de soufre.

Détermination de la potasse.

Sel,	0,105
SO^3, KO,	0,061
KO,	0,0329

D'où 31,33 p. c. de potasse.

Détermination de l'hydrogène.

Sel,	0,672
Eau,	0,097
Hydrogène,	0,0107

D'où 1,5 p. c. d'hydrogène.

Digitized by Google

Détermination de l'azote.

Sel,	0gr,200	
Azote,	15cc	corrigé de la température, de la pression et de la tension de la vapeur d'eau.
En poids,	0gr,019	

D'où 9,5 p. c. d'azote.

En représentant le sulfazidate de potasse par la formule :

$$S^2AzH^3O^7, KO,$$

la théorie donne :

Soufre,	21,10
Azote,	9,31
Hydrogène,	1,96
Potasse,	30,94
Oxigène,	36,69
	100,00

Le sulfazidate de potasse réduit immédiatement les sels d'argent, de cuivre et d'or.

Lorsqu'on le fait chauffer avec un excès d'alcali, il dégage de l'ammoniaque et de l'oxigène dont j'ai constaté, par l'analyse, la pureté absolue.

Semblable à l'eau oxigénée, le sulfazidate de potasse peut être décomposé sous l'influence des corps divisés qui n'agissent évidemment que par leur présence. Lorsqu'on prend des cristaux de sulfazidate de potasse, qu'on les fait dissoudre dans de l'eau froide, ou mieux dans de l'eau tiède, et qu'on met cette dissolution en contact avec du peroxide de manganèse, il se produit une vive effervescence d'oxigène.

L'acide sulfazidique et les sulfazidates doivent donc être placés à côté de l'eau oxigénée, du polysulfure d'hydrogène, des nitrosulfates de M. Pelouze, etc. C'est ainsi que s'augmente chaque jour cette classe de corps dont l'eau oxigénée est le type, et dont M. Thénard avait prédit l'importance.

La composition du sulfazidate de potasse, telle que je viens de la donner, permet de comprendre parfaitement la décomposition que le sulfazotate neutre de potasse éprouve dans l'eau, et de l'interpréter par une formule :

$$S^5AzH^3O^{16}, 2KO, 2HO = 3SO^3, KO, 2HO + S^2AzH^3O^7, KO.$$

Digitized by Google

On voit que, dans cette réaction remarquable, le sulfazotate neutre de potasse peut, sans l'intervention d'un autre corps, en réagissant sur ses propres éléments, se transformer en sulfate acide de potasse et en sulfazidate de potasse.

Aussi cette modification peut-elle, comme je l'ai dit, s'opérer dans des flacons bouchés.

Il serait peut-être difficile de trouver en chimie une métamorphose plus curieuse que celle du sulfazotate de potasse.

Je ferai remarquer aussi que la formule de l'acide sulfazidique est intéressante au point de vue théorique. Elle peut être représentée par :

$$S^2O^7 + AzH^3,$$

c'est-à-dire par une combinaison d'ammoniaque anhydre et d'un acide plus oxigéné que l'acide sulfurique. Or, je viens de prouver que l'acide sulfazidique se décompose dans toutes les circonstances en oxigène, en acide sulfurique et en ammoniaque; ce qui semblerait confirmer la formule :

$$S^2O^7, AzH^3,$$

si des réactions pouvaient faire connaître le groupement moléculaire des corps composés, ce que je n'ai jamais admis.

J'ai formé les sulfazidates de soude et d'ammoniaque en saturant l'acide sulfazidique par ces deux bases, mais je n'ai pas réussi à les faire cristalliser.

Les sulfazidates solubles ne forment pas, en général, de précipité dans les sels métalliques; mais, lorsqu'on traite leur dissolution par de l'eau de baryte, on obtient le sel de baryte cristallin qui a servi à la préparation des autres sulfazidates.

Sulfazidate de baryte.

Ce sel est blanc, cristallin, à peine soluble dans l'eau; placé sur un papier de tournesol rouge et humide, il exerce une réaction alcaline. Lorsqu'on le chauffe dans un tube, il fuse vivement, laisse un résidu de sulfate de baryte, et dégage de l'oxigène et des vapeurs ammoniacales. Ce sel est formé par la combinaison de 1 équivalent d'acide sulfazidique et 2 équivalents de baryte; il a pour formule :

$$S^2AzH^3O^7 2BaO.$$

Je le considère donc comme un sel bibasique.

Digitized by Google

Telles sont les propriétés des nouveaux sels qui prennent naissance lorsqu'on laisse décomposer spontanément ou qu'on traite par l'eau les sulfazotates de potasse.

Les sulfazidates diffèrent essentiellement des sels qui avaient été examinés précédemment, en ce que leur acide a pu être isolé, et combiné alors avec d'autres bases, ce qu'il avait été impossible de faire jusqu'alors avec les autres acides sulfazotés. Cette stabilité de l'acide sulfazidique tient probablement à la simplicité de sa constitution ; on a vu, en effet, que son équivalent est beaucoup plus léger que ceux des autres acides sulfazotés.

Action des corps oxidants sur les sulfazotates de potasse.

L'analogie que présentent les sels sulfazotés avec les corps organiques m'avait fait penser que les agents d'oxidation pourraient peut-être modifier les sels sulfazotés, et donner naissance à de nouveaux composés. C'est dans ce but que j'ai fait agir sur eux l'acide azotique et le chlore. J'ai reconnu que, dans ce cas, la réaction était en quelque sorte trop énergique, car elle déterminait toujours une décomposition complète de l'acide sulfazoté, et le transformait en ammoniaque, en deutoxide d'azote et en acide sulfurique.

Mais les phénomènes sont différents lorsqu'on traite un sel sulfazoté par un corps qui cède lentement son oxigène, comme un oxide métallique d'une réduction facile. Alors la réaction est lente, ses produits sont successifs, et peuvent être facilement isolés.

Je parlerai ici de l'action de l'acide plombique (oxide puce), ou de l'oxide d'argent sur les deux sulfazotates de potasse.

Lorsqu'on traite une dissolution de sulfazotate basique ou de sel neutre par de l'oxide d'argent, la liqueur s'échauffe légèrement, et l'oxide métallique se trouve immédiatement réduit.

La dissolution, d'incolore qu'elle était d'abord, prend une couleur d'un bleu violet magnifique, qui rappelle les nuances les plus riches de certaines matières colorantes violettes, ou celles du permanganate de potasse.

La réaction est exactement la même lorsqu'on verse une dissolution de sulfazotate de potasse sur de l'acide plombique ; dans ce cas seulement, elle est un peu plus lente.

J'ai vu souvent des dissolutions concentrées de sulfazotate de potasse basique, que l'on soumettait à l'influence d'une faible proportion de chlore, prendre aussi une coloration violette.

J'ai cru pendant longtemps qu'il me serait impossible d'isoler le corps qui colorait les liqueurs en violet, parce que la plus faible

Digitized by Google

élévation de température, la présence des acides, des substances organiques, déterminaient immédiatement sa décomposition.

Je suis parvenu cependant à reconnaître que c'était un sel sulfazoté qui, dans les expériences précédentes, donnait aux liqueurs leur coloration violette ; j'ai pu l'isoler et étudier ses principales propriétés.

J'ai donné à ce nouveau sel sulfazoté le nom de *sulfasilate de potasse*.

SULFAZILATE DE POTASSE.

Lorsqu'on verse à froid sur de l'oxide d'argent une dissolution de sulfazotate de potasse neutre, on obtient, comme je l'ai dit précédemment, une liqueur d'une coloration violette très intense; si l'on décante alors, afin de séparer l'argent réduit, on ne tarde pas à voir la liqueur abandonner, en se décolorant, une cristallisation abondante d'un sel jaune qui possède souvent l'éclat de l'iodure de plomb : c'est le sulfazilate de potasse.

Ce nouveau sel présente des propriétés fort remarquables; il diffère sous tous les rapports des autres sels sulfazotés.

Le sulfazilate de potasse est jaune ; il cristallise en belles aiguilles brillantes; il est à peine soluble dans l'eau froide, mais se dissout facilement dans l'eau tiède; sa dissolution est d'une belle teinte violette, et laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles jaunes; il est insoluble dans l'alcool. Avant d'examiner les autres propriétés de ce sel, je donnerai immédiatement sa composition.

Détermination du soufre.

Sel,	0,293
SO^3, BaO,	0,500
Soufre,	0,069

D'où 23,5 p. c. de soufre.

Détermination de la potasse.

I.	Sel,	0,181
	SO^3, KO,	0,114
	KO,	0,061

D'où 33,7 p. c. de potasse.

Digitized by Google

II.	Sel,	0,162
	SO^3, KO,	0,102
	KO,	0,055

D'où 33,9 p. c. de potasse.

Détermination de l'hydrogène.

I.	Sel,	0,500
	Eau,	0,030
	Hydrogène,	0,0033

D'où 0,66 p. c. d'hydrogène.

II.	Sel,	0,500
	Eau,	0,026
	Hydrogène,	0,00289

D'où 0,57 p. c. d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

Sel,	1gr,000
Azote corrigé,	40cc,00

D'où 5,07 p. c. d'azote.

Les nombres précédents conduisent à la formule :

$$S^4AzHO^{12}, 2KO.$$

En calculant d'après cette formule la composition en centièmes du sulfazilate de potasse, on a :

Soufre,	22,51
Potasse,	33,01
Azote,	4,95
Hydrogène,	0,35
Oxigène,	39,18
	100,00

Je ne chercherai pas ici à expliquer définitivement la production du sulfazilate de potasse, car ce sel n'est pas le seul qui se produise lorsque le sulfazotate de potasse est soumis à l'action de l'oxide d'argent ; je ferai cependant remarquer qu'il existe une relation assez simple entre le sulfazotate de potasse et le sulfazilate.

Digitized by Google

En effet, le sulfazotate neutre de potasse est représenté, comme on le sait, par la formule :

$$S^5AzH^3O^{16}, 2KO, 2HO.$$

Or, on peut admettre que, sous l'influence de 1 équivalent d'oxigène donné par l'oxide d'argent, le sulfazotate de potasse perd 1 équivalent d'acide sulfurique et 3 équivalents d'eau pour former du sulfazilate de potasse, ce qu'indique la formule suivante :

$$S^5AzH^3O^{16}, 2KO, 2HO + AgO = Ag + SO^3, 4HO + S^4AzHO^{12}, 2KO.$$

J'ai souvent constaté la présence de l'acide sulfurique dans la liqueur qui laisse déposer le sulfazilate de potasse.

Le sulfazilate de potasse est un sel fort peu stable et qui peut être en quelque sorte comparé, sous ce rapport, au manganate de potasse, au ferrate de potasse, etc.

Lorsqu'on chauffe du sulfazilate de potasse dans un tube de verre, à une température assez basse, il fait entendre une sorte d'explosion et se transforme en bisulfate de potasse en dégageant des vapeurs ammoniacales.

Si l'on fait bouillir sa dissolution, elle se décolore immédiatement, devient fortement acide, se change en sulfate de potasse, en sulfate d'ammoniaque, et dégage de l'oxigène ; une partie de cet oxigène est souvent retenue par l'eau et produit de l'eau oxigénée.

La présence des alcalis donne de la stabilité au sulfazilate de potasse.

Les substances organiques le décomposent rapidement et le décolorent.

Lorsqu'on met une dissolution de sulfazilate de potasse en contact avec la peau, elle produit immédiatement cette odeur désagréable et caractéristique que donnent, dans la même circonstance, le ferrate et le manganate de potasse.

Le sulfazilate de potasse se décompose spontanément dans des flacons bouchés, il dégage du deutoxide d'azote; exposé à l'air, il devient rapidement acide en perdant sa couleur jaune.

L'acide sulfazilique n'a pu être isolé, car tous les acides décomposent immédiatement le sulfazilate de potasse en donnant naissance à des vapeurs rutilantes et de l'oxigène.

Le sulfazilate de potasse ne produit pas, par double décomposition, des sels insolubles qui correspondent à l'acide sulfazilique; les précipités qui se forment dans ce cas ne sont pas colorés et se trouvent décomposés par les lavages.

Digitized by Google

Le sulfazilate de potasse n'est pas, comme je l'ai déjà dit, le seul sel qui se forme dans la réaction des oxides d'argent et de plomb sur les sulfazotates de potasse. Lorsqu'on fait réagir, en effet, sur ces sels un excès d'oxide métallique, et qu'on facilite la réaction en portant la liqueur à l'ébullition, le sulfazilate de potasse qui prend d'abord naissance est complétement détruit, la liqueur se décolore, et, lorsqu'on l'amène à un état de concentration convenable, elle abandonne des cristaux parfaitement blancs, remarquables par leur belle cristallisation. Le sel qui prend naissance dans ce cas est nouveau. Je lui ai donné le nom de *métasulfazilate de potasse.*

MÉTASULFAZILATE DE POTASSE.

Ce sel est le produit de l'action finale de l'oxide d'argent ou de l'acide plombique sur le sulfazotate neutre ou le sulfazotate basique de potasse.

Il est blanc, très soluble dans l'eau, et cristallise en beaux prismes rhomboïdaux de la plus grande régularité. Je considère ce sel comme le plus beau de tous les sels sulfazotés. Sa saveur est presque nulle; il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Soumis à l'analyse, il a présenté la composition suivante :

Détermination de la potasse.

I.	Sel,	0,489
	SO^3, KO,	0,307
	KO,	0,166

D'où 33,9 p. c. de potasse.

II.	Sel,	0,362
	SO^3, KO,	0,226
	KO,	0,122

D'où 33,6 p. c. de potasse.

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,462
	SO^3, BaO,	0,792
	Soufre,	0,109

D'où 23,5 p. c. de soufre.

II.	Sel,	0,522
	SO^3, BaO,	0,885

Digitized by Google

Soufre,	0,122

D'où 23,3 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.	Sel,	0,500
	Eau,	0,056
	Hydrogène,	0,00625

D'où 1,2 p. c. d'hydrogène.

II.	Sel,	0,500
	Eau,	0,050

D'où 1,11 p. c. d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.	Sel,	1gr,000
	Azote corrigé,	27cc,00

D'où 3,42 p. c. d'azote.

II.	Sel,	1gr,000
	Azote corrigé,	28cc,00

D'où 3,549 p. c. d'azote.

On peut, d'après ces analyses, représenter le métasulfazilate de potasse par la formule :

$$S^6AzH^3O^{20}, 3KO.$$

En calculant d'après cette formule la composition en centièmes du métasulfazilate de potasse, on a les nombres suivants :

Soufre,	23,24
Azote,	3,41
Hydrogène,	0,72
Potasse,	34,09
Oxigène,	38,54
	100,00

Après avoir établi la composition des deux sels qui prennent naissance dans la réaction de l'oxide d'argent sur le sulfazotate de potasse, il devient facile d'interpréter cette réaction par une formule :

Digitized by Google

$$2(S^5AzH^3O^{16}, 3KO) + 2AgO = S^6AzH^8O^{20}, 3KO + S^4AzHO^{12}, 2KO + KO, 2HO + 2Ag.$$

Sulfazot. de pot. basique. Métasulfazilate de potasse. Sulfazil. de potasse.

On voit que l'oxide d'argent a cédé 2 équivalents d'oxigène au sulfazotate de potasse basique, pour former le sulfazilate et le métasulfazilate de potasse.

Le métasulfazilate de potasse est d'une grande fixité; l'eau bouillante ne le décompose que lentement; semblable aux autres sels sulfazotés, il se transforme, lorsqu'on le chauffe, en sulfate acide de potasse et dégage des vapeurs ammoniacales. Il est isomorphe avec le sulfazotate de potasse basique: aussi, dans sa préparation, éprouve-t-on souvent les plus grandes difficultés à le séparer de ce sel; on est obligé de faire bouillir ses cristaux pendant longtemps, avec un excès d'acide plombique, pour décomposer tout le sulfazotate.

Les acides ne paraissent exercer aucune action sur le métasulfazilate de potasse; lorsqu'on le traite par l'acide hydrofluosilicique, on isole l'acide métasulfazilique qui peut exister à l'état libre pendant quelques instants, mais qui se décompose bientôt à la manière des acides sulfazotés précédents, en formant de l'acide sulfurique, du sulfate d'ammoniaque et de l'oxigène.

L'acide azotique ne réagit pas sur le métasulfazilate de potasse: ce corps est le premier des sels sulfazotés qui ne soit pas décomposé par l'acide azotique; on retrouvera ce caractère dans quelques sels qui seront examinés plus loin.

Les sels métalliques ne forment pas, en général, de précipité dans une dissolution de métasulfazotate de potasse; le sous-acétate de plomb est le seul sel qui le précipite abondamment pour produire un sel double basique, qui se décompose dans l'eau.

Pour terminer l'étude des différents sels qui dérivent du sulfazotate de potasse, il me reste à parler d'un dernier sel qui peut être considéré comme une combinaison de sulfazite de potasse et de sulfazotate de potasse basique, et que j'ai nommé *métasulfazotate de potasse.*

MÉTASULFAZOTATE DE POTASSE.

Lorsqu'on veut préparer du sulfazotate de potasse basique, en faisant passer de l'acide sulfureux dans de l'azotate de potasse, il arrive souvent que la liqueur laisse déposer un sel en paillettes peu

Digitized by Google

résistantes; ce sel est du métasulfazotate; il se produit encore par le mélange de deux dissolutions de sulfazotate et de sulfazite de potasse.

Le métasulfazotate de potasse est très soluble dans l'eau; sa réaction est fortement alcaline; il n'est stable que dans une liqueur alcaline; il donne dans l'eau pure du sulfazite et du sulfazotate de potasse basique; ces deux sels se décomposent ensuite, comme il a été dit précédemment.

Les acides exercent sur le métasulfazotate de potasse une action qui permet de distinguer ce sel du sulfazotate de potasse basique, avec lequel on pourrait le confondre.

Lorsqu'on le traite, en effet, par un acide même étendu, il produit à froid du deutoxide d'azote, et l'on se rappelle que, dans les mêmes circonstances, le sulfazotate de potasse n'est pas décomposé.

Je ne parlerai pas ici de l'action des différents réactifs sur le métasulfazotate de potasse; car ce sel se comporte, dans tous les cas, comme une combinaison de sulfazite et de sulfazotate de potasse, et les propriétés de ces deux sels ont été données avec détail précédemment.

Le métasulfazotate de potasse a présenté la composition suivante:

Détermination de la potasse.

Sel,	0,500
Sulfate de potasse,	0,375
Potasse,	0,202

D'où 40,4 p. c. de potasse.

Détermination du soufre.

Sel,	0,500
SO^3, BaO,	0,375
Soufre,	0,093

D'où 18,6 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

Sel,	0,500
Eau,	0,057

D'où 1,2 p. c. d'hydrogène.

Digitized by Google

Détermination de l'azote.

Sel,	0gr,500
Azote corrigé,	14cc,00
En poids,	0gr,01775

D'où 3,5 p. c. d'azote.

Ces nombres conduisent à la formule :

$$S^8Az^2H^6O^{22}, 6KO, 2HO.$$

La théorie donne alors :

Soufre,	18,94
Azote,	4,11
Hydrogène,	1,16
Potasse,	41,15
Oxigène,	34,64
	100,00

La formule du métasulfazotate de potasse peut être écrite ainsi :

$$S^3AzH^3O^{12}, 3\,KO + S^5AzH^3O^{16}, 3KO + 2HO.$$

On voit donc que ce sel peut être considéré comme une combinaison de sulfazite et de sulfazotate de potasse basique ; en s'unissant, ces deux sels se sont combinés en outre à 2 équivalents d'eau.

Je rappellerai ici que j'ai, dans un chapitre précédent, parlé d'un sel double, le métasulfazate de potasse, qui présente la plus grande analogie avec celui dont il est question ici. Ce sel, en effet, a pour formule :

$$S^3AzH^3O^{12}, 3KO + S^4AzH^3O^{14}, 3KO + 2HO\,;$$

il est formé par la combinaison du sulfazite et du sulfazate de potasse.

On peut donc dire que le sulfazite de potasse, c'est-à-dire le premier sel cristallisable qui résulte de la réaction de l'acide sulfureux sur un azotite, peut se combiner à d'autres sels sulfazotés pour constituer de véritables sels doubles qui n'existent que dans une liqueur alcaline et qui se désunissent dans l'eau pure.

Telles sont les principales propriétés des différents corps auxquels le sulfazotate de potasse basique peut donner naissance.

Pour résumer ici les propriétés du sulfazotate de potasse, je rappellerai que c'est lui qui produit d'abord, dans son contact avec les

Digitized by Google

acides, le sulfazotate de potasse neutre, qui se décompose ensuite dans l'eau en abandonnant du bisulfate de potasse pour donner naissance au sulfazidate de potasse, qui, sous l'influence des corps oxidants, se transforme en deux nouveaux sels, le sulfazilate et le sulfazidate de potasse, et qui, en se combinant enfin au sulfazite de potasse, constitue le métasulfazotate de potasse.

En voyant un même sel produire, sous l'influence de quelques réactifs, un grand nombre de composés qui sont remarquables par la netteté de leurs formes cristallines, par leurs réactions variées, souvent même par leur coloration inattendue, on est tenté de rapprocher, comme je l'ai fait, le corps qui éprouve toutes ces modifications, de ces composés azotés d'origine organique qui, semblables à l'acide urique, se prêtent à des transformations si variées, et un acide sulfazoté peut être alors comparé à un véritable acide organique dans lequel le soufre remplace le carbone.

Le sulfazotate de potasse n'est pas le dernier sel qui prenne naissance dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse; il en existe un autre que j'ai déjà eu l'occasion de citer dans ce mémoire et que l'on peut produire avec la plus grande facilité : c'est le *sulfammonate de potasse*. Ce sel, qui vient se placer, par sa composition, à la fin de la série des sels sulfazotés, est cependant le premier que j'ai découvert.

En examinant les propriétés de ce sel, en consultant sa composition, j'ai pensé qu'il n'avait pu se produire immédiatement, et qu'il devait appartenir à une série de composés dont la production précédait celle du sulfammonate de potasse; je fus alors assez heureux pour trouver les sels sulfazotés que j'ai décrits précédemment.

SULFAMMONATE DE POTASSE.

Je commencerai par donner la composition du sulfammonate de potasse, et j'examinerai ensuite les propriétés de ce sel.

Détermination de la potasse.

I.	Sel,	0,682
	SO^3, KO,	0,438
	KO,	0,235

D'où 34,4 p. c. de potasse.

II.	Sel,	0,577
	SO^3, KO,	0,367
	KO,	0,199

D'ou 34,5 p. c. de potasse.

Digitized by Google

III.	Sel,	0,826
	SO^3, KO,	0,521
	KO,	0,261

D'où 34,0 p. c. de potasse.

IV.	Sel,	0,948
	SO^3, KO,	0,596
	KO,	0,322

D'où 34,0 p. c. de potasse.

V.	Sel,	1,114
	SO^3, KO,	0,707
	KO,	0,382

D'où 34,3 p. c. de potasse.

VI.	Sel,	0,803
	SO^3, KO,	0,514
	KO,	0,277

D'ou 34,5 p. c. de potasse.

VII.	Sel,	0,725
	SO^3, KO,	0,461
	KO,	0,249

D'où 34,5 p. c. de potasse.

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,800
	SO^3, BaO,	1,370
	Soufre,	0,189

D'où 23,6 p. c. de soufre.

II.	Sel,	1,034
	SO^3, BaO,	1,712
	Soufre,	0,236

D'où 22,8 p. c. de soufre.

III.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,859
	Soufre,	0,118

D'où 23,6 p. c. de soufre.

Digitized by Google

IV.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,856
	Soufre,	0,118

D'où 23,6 p. c. de soufre.

V.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,864

D'où 23,8 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.	Sel,	1,039
	Eau,	0,115
	Hydrogène,	0,0127

D'où 1,22 p. c. d'hydrogène.

II.	Sel,	0,710
	Eau,	0,070
	Hydrogène,	0,0077

D'où 1,08 p. c. d'hydrogène.

III.	Sel,	0,500
	Eau,	0,080
	Hydrogène,	0,0088

D'où 1,7 p. c. d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.	Sel,	1gr,002
	Azote corrigé,	24cc,00
	Azote en poids,	0gr,030

D'où 3,03 p. c. d'azote.

II.	Sel,	1gr,025
	Azote corrigé,	27cc,00

D'où 3,3 p. c. d'azote.

Le sulfammonate de potasse peut, d'après les analyses précédentes, être représenté par la formule :

$$S^6AzH^8O^{22}, 4KO + 3HO.$$

En calculant d'après cette formule la composition en centièmes du sel, on trouve :

Digitized by Google

Soufre,	23,94
Azote,	2,63
Hydrogène,	1,11
Potasse,	35,10
Oxigène,	37,22
	100,00

J'ai mis, dans la formule qui représente le sulfammonate de potasse, 3 équivalents d'eau en dehors du sel, parce que ce composé doit être considéré comme contenant de l'eau de cristallisation. Lorsqu'on chauffe, en effet, à 140 degrés le sulfammonate de potasse desséché dans le vide, il éprouve une perte de poids.

0gr.,937 de sulfammonate de potasse ont perdu 0,047 d'eau, ce qui correspond à 5 p. c. Or, en admettant que le sel cristallisé perd 3 équivalents d'eau, la théorie donne exactement 5 p. c. Ainsi le sulfammonate de potasse anhydre a pour formule :

$$S^8AzH^3O^{22}, 4KO.$$

En rapprochant cette composition de celle des corps précédents, on reconnaît immédiatement que le sulfammonate de potasse ne diffère des autres sels sulfazotés que par de l'acide sulfureux et de la potasse.

Il deviendra facile alors de comprendre les différents modes de production du sulfammonate de potasse.

Je dirai d'abord que ce sel prend naissance lorsqu'on met en contact des dissolutions d'azotite et de sulfite de potasse ; il se précipite immédiatement en belles aiguilles soyeuses. Ce mode de reproduction du sulfammonate de potasse me paraît présenter de l'intérêt au point de vue de la statique chimique.

Il démontre, en effet, que dans le mélange de deux sels qui peuvent exercer une action l'un sur l'autre, outre les phénomènes qui ont été examinés avec tant de soin par Berthollet, et qui résultent de l'échange réciproque des acides et des bases, il peut s'en présenter d'autres d'un ordre entièrement différent, et qui proviennent de l'action des acides les uns sur les autres.

Il faut admettre que, lorsqu'on mélange deux sels différents, les acides de ces sels peuvent se réunir pour constituer un acide double, qui produit avec les bases des phénomènes de précipitation ; c'est ce qui est arrivé dans le mélange de l'azotite et du sulfite de potasse. On aurait cru certainement, *à priori*, que ces deux

Digitized by Google

sels seraient restés sans action l'un sur l'autre, puisque la base est la même.

Je proposerai donc d'ajouter à la loi de Berthollet la considération suivante : c'est que les précipités qui se forment dans le mélange de deux sels ne résultent pas seulement de l'échange des acides et des bases, mais encore de la production d'acides nouveaux formés par l'union des acides des deux sels, et pouvant donner naissance à des sels peu solubles, en réagissant sur les bases des sels.

Le sulfammonate de potasse peut aussi prendre naissance lorsqu'on mèle du sulfite de potasse avec les sels sulfazotés qui ont été examinés précédemment; cela se comprend, puisque ces sels ne diffèrent du sulfammonate de potasse que par de l'acide sulfureux et de la potasse.

Le métasulfazilate de potasse est le seul qui n'ait pas produit de sulfammonate de potasse dans son mélange avec le sulfite de potasse; on voit aussi que ce sel ne peut être représenté dans sa composition par du sulfammonate de potasse dont on aurait retranché de l'acide sulfureux et de la potasse.

Lorsque j'ai voulu préparer de grandes quantités de sulfammonate de potasse, j'ai toujours suivi le procédé suivant :

Je forme d'abord de l'azotide de potasse que j'étends d'une quantité d'eau suffisante pour que le sulfazate et le sulfazotate de potasse basique restent en dissolution, et je fais alors passer avec rapidité un courant d'acide sulfureux dans l'azotite de potasse; la liqueur se prend bientôt en masse et laisse déposer une abondante cristallisation de sulfammonate de potasse; ce sel peut être lavé à l'eau froide à plusieurs reprises, car il est, comme je l'ai dit, à peine soluble. On doit le comprimer fortement et le dessécher pendant plusieurs jours sous le vide de la machine pneumatique.

Ce sel présente alors les propriétés suivantes : il est blanc; sa cristallisation en aiguilles fines et brillantes rappelle complétement celle du sulfate de chaux dans l'acide sulfurique.

Il est fort peu soluble dans l'eau froide; une partie de sulfammonate de potasse exige 50 parties d'eau à 23 degrés pour se dissoudre; sa solubilité augmente rapidement avec la température. Sa dissolution est insipide et n'exerce aucune action sur les réactifs colorés.

Chauffé dans un tube, il se décompose comme tous les sels sulfazotés, mais ne dégage pas de vapeurs rutilantes, donne naissance à du sulfate acide de potasse, à de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque.

Digitized by Google

L'eau exerce sur le sulfammonate de potasse une réaction qui rappelle, jusqu'à un certain point, la décomposition du sulfazotate de potasse dans l'eau.

Lorsqu'on met du sulfammonate de potasse en contact avec de l'eau à 40 ou 50 degrés, il se dissout, et la liqueur laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles nacrées de sulfammonate de potasse.

Mais, au lieu de faire la dissolution du sel avec les précautions que je viens d'indiquer, c'est-à-dire en ne dépassant pas 40 ou 50 degrés, si l'on élève la température de l'eau, et qu'on la porte à l'ébullition, la liqueur, qui était restée neutre pendant un certain temps, devient tout-à-coup fortement acide; le sulfammonate de potasse est alors décomposé.

En refroidissant la liqueur au moment où elle est devenue acide, on reconnaît que le sulfammonate de potasse s'est transformé en bisulfate de potasse que l'on retrouve dans les eaux-mères, et qu'il a formé de nouveaux sels azotés que j'examinerai plus loin.

Si, au lieu d'arrêter l'action de l'eau au moment où le sel devient acide, on fait bouillir la liqueur pendant quelques instants, le sulfammonate de potasse se transforme complétement en sulfate acide de potasse ou en sulfate d'ammoniaque, et dégage, en outre, de l'acide sulfureux.

Le sulfammonate peut, comme les sulfazotates de potasse, se décomposer spontanément; en effet, ce sel ne se conserve pas dans des flacons fermés au-delà d'un mois; on trouve toujours, après ce temps, les cristaux de sulfammonate fortement acides; ils ont perdu leur transparence et sont complétement transformés en bisulfate ou en un nouveau sel que j'ai nommé *sulfamidate de potasse*. J'ai dit que le sulfammonate de potasse était un sel hydraté, et qu'il contenait 3 équivalents d'eau; c'est évidemment cette eau qui détermine sa décomposition spontanée.

Le seul moyen de conserver le sulfammonate de potasse est de le laisser en contact avec une liqueur alcaline; dans ce cas, il peut se conserver fort longtemps sans s'altérer. Un excès d'alcali donne une telle fixité au sulfammonate de potasse, qu'on peut faire bouillir ce sel dans une dissolution de potasse sans le décomposer.

Les acides exercent peu d'action sur le sulfammonate de potasse; l'acide hydrofluosilicique, en réagissant sur lui, isole cependant l'acide sulfammonique et précipite la potasse.

Mais il m'a été impossible d'examiner l'acide sulfammonique, même superficiellement, car il se décompose presque immédiatement en acide sulfurique, en acide sulfureux et en ammoniaque.

Digitized by Google

L'acide azotique ne cède pas d'oxigène au sulfammonate de potasse, mais détermine seulement la réaction de l'eau sur le sel et le transforme en sulfates de potasse et d'ammoniaque.

Action du sulfammonate de potasse sur les sels métalliques.

Il est assez difficile de préparer des sulfammonates insolubles en précipitant du sulfammonate de potasse par des sels métalliques.

En effet, on se rappelle que le sulfammonate de potasse est à peine soluble à l'eau froide; lorsqu'on traite une dissolution de ce sel par un sel de plomb ou de baryte, on n'obtient pas de précipité, parce que les dissolutions sont trop étendues; il faut donc employer nécessairement des dissolutions chaudes de sulfammonate de potasse. Mais cette préparation présente encore des difficultés; car, si l'on veut dissoudre quelques grammes seulement de sulfammonate de potasse dans l'eau, pendant le temps qu'exige cette dissolution, une partie du sel se décompose et devient acide; les sels qui se précipitent ne sont plus alors que des mélanges de sulfates et de sulfammonates. Il faut donc, pour faire des sulfammonates par double décomposition, opérer sur une petite quantité de sulfammonate de potasse qui puisse être dissoute en quelques secondes.

Le sulfammonate de potasse, traité par un sel de baryte, donne un sel cristallin qui est un peu soluble dans l'eau froide. Dans ce sel, l'acide sulfammonique est saturé à la fois par la baryte et la potasse.

D'après mes analyses, ce sel aurait pour composition $S^8AzH^3O^{22}$, $3BaO,KO+6HO$.

Les sels de plomb forment aussi un sel double de plomb et de potasse. Mais ce sel se décompose avec une rapidité qui m'a empêché de déterminer exactement sa composition.

Le sulfammonate de potasse n'est pas précipité par les autres sels métalliques.

Sulfammonate d'ammoniaque.

Tous les essais que j'ai tentés pour préparer des sels sulfazotés d'ammoniaque correspondant aux sels de potasse qui ont été examinés avant le sulfammonate, ont été infructueux; mais j'ai pu produire au contraire avec facilité un sel ammoniacal sulfazoté correspondant au sulfammonate de potasse.

Pour former le sulfammonate d'ammoniaque, je commence par préparer de l'azotite d'ammoniaque en faisant arriver dans de

Digitized by Google

l'ammoniaque placée dans un mélange réfrigérant l'acide azoteux qui se produit en dissolvant l'amidon dans l'acide azotique. Je traite ensuite ce sel par de l'acide sulfureux en présence d'un grand excès d'ammoniaque; il se précipite, au bout d'un certain temps, des cristaux de sulfammonate d'ammoniaque peu solubles dans une liqueur alcaline.

Ce sel est blanc; il se présente ordinairement sous forme de plaques cristallines composées de cristaux excessivement petits dont la forme est difficile à déterminer; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sulfammonate de potasse; sa dissolution possède une réaction alcaline. Sa saveur est presque nulle. Il a présenté la composition suivante:

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,757
	SO^3, BaO,	1,652
	Soufre,	0,228

D'où 30 p. c. de soufre.

II.	Sel,	0,722
	SO^3, BaO,	1,609
	Soufre,	0,221

D'où 30 p. c. de soufre.

III.	Sel,	0,501
	SO^3, BaO,	1,092
	Soufre,	0,150

D'où 30 p. c. de soufre.

IV.	Sel,	0,867
	SO^3, BaO,	1,925
	Soufre,	0,265

D'où 30 p. c. de soufre.

V.	Sel,	0,867
	SO^3, BaO,	1,916
	Soufre,	0,264

D'où 30,4 p. c. de soufre.

VI.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	1,105

Digitized by Google

	Soufre,	0,152

D'où 30,4 p. c. de soufre.

VII.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	1,106
	Soufre,	0,152

D'où 30,4 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.	Sel,	0,797
	Eau,	0,322
	Hydrogène,	0,035

D'où 4,4 p. c. d'hydrogène.

II.	Sel,	0,726
	Eau,	0,274
	Hydrogène,	0,0304

D'où 4,1 p. c. d'hydrogène.

III.	Sel,	0,500
	Eau,	0,215

D'où 4,77 p. c. d'hydrogène.

IV.	Sel,	0,300
	Eau,	0,132

D'où 4,88 p. c. d'hydrogène.

V.	Sel,	0,300
	Eau,	0,127

D'où 4,69 p. c. d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.	Sel,	1gr,020
	Azote corrigé,	129cc,0
	En poids,	0gr,1624

D'où 15,9 p. c. d'azote.

II.	Sel,	0gr,635
	Azote corrigé,	88cc,0
	En poids,	0gr,1115

D'où 17,5 p. c. d'azote.

Digitized by Google

III. Sel,	0gr,330
Azote corrigé,	43cc,6
En poids,	0gr,05528

D'où 15,7 p. c. d'azote.

En calculant d'après ces analyses la composition du sulfammonate d'ammoniaque, on trouve que ce sel doit être représenté par la formule :

$$S^8AzH^3O^{22}, 4(AzH^3, HO).$$

La théorie donne les nombres suivants :

Soufre,	30,18
Azote,	16,98
Hydrogène,	4,45
Oxigène,	48,39
	100,00

On voit que ce sel correspond exactement, pour sa composition, au sulfammonate de potasse, qui a pour formule, comme on le sait,

$$S^8AzH^3O^{22}, 4KO.$$

Le sulfammonate d'ammoniaque n'est pas volatil ; il se décompose par la chaleur comme tous les sels sulfazotés, et se transforme en sulfate d'ammoniaque.

L'eau réagit sur ce sel et donne naissance à des phénomènes qui rappellent entièrement ceux qui ont été décrits en traitant de l'action de l'eau sur le sulfammonate de potasse.

Lorsqu'en effet le sulfammonate d'ammoniaque est abandonné à l'air humide, ou mis en contact avec l'eau, il devient assez rapidement acide, éprouve une décomposition partielle en se changeant en bisulfate d'ammoniaque et en un nouveau sel que j'ai nommé *sulfamidate d'ammoniaque*.

Cette décomposition est en quelque sorte instantanée lorsqu'on fait chauffer une dissolution de sulfammonate d'ammoniaque. Il est difficile de conserver du sulfammonate d'ammoniaque pur sans qu'au bout d'un certain temps il devienne acide ; le seul moyen de préserver ce sel de sa décomposition est de le laisser dans une liqueur ammoniacale.

Action du sulfammonate d'ammoniaque sur les sels métalliques.

La solubilité du sulfammonate d'ammoniaque dans l'eau froide m'a permis d'examiner son action sur les sels métalliques.

Digitized by Google

Lorsqu'on verse une dissolution de sulfammonate d'ammoniaque dans un sel de potasse, il se fait immédiatement un dépôt cristallin de sulfammonate de potasse à peine soluble dans l'eau froide.

Le sel qui se dépose est toujours en belles aiguilles nacrées, plus brillantes que celles qui se forment directement en faisant arriver de l'acide sulfureux dans un azotite.

Le sulfammonate de potasse a si peu de solubilité dans l'eau froide, que je regarde le sulfammonate d'ammoniaque comme un bon réactif pour indiquer la présence d'un sel de potasse; les sels de soude ne forment, dans ce cas, aucun précipité.

Je me suis assuré que le sel qui se précipite dans l'action du sulfammonate d'ammoniaque sur les sels de potasse n'est pas un sel double, qu'il ne contient pas d'ammoniaque, et qu'il présente la composition du sulfammonate de potasse, telle qu'elle a été donnée précédemment.

Action du sulfammonate d'ammoniaque sur les sels de baryte.

Le sulfammonate d'ammoniaque forme, dans les sels de baryte, un précipité blanc cristallin, peu soluble dans l'eau froide, se dissolvant cependant dans un excès d'eau. Ce sel a donné à l'analyse les résultats suivants :

Détermination de la baryte.

I.	Sel,	0,358
	SO^3, BaO,	0,198
	BaO,	0,130

D'où 36,3 p. c. de baryte.

II.	Sel,	0,368
	SO^3, BaO,	0,202
	BaO,	0,132

D'où 35,9 p. c. de baryte.

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,467
	SO^3, BaO,	0,725
	Soufre,	0,100

D'où 21,4 p. c. de soufre.

Digitized by Google

II.	Sel,	0,867
	SO^3, BaO,	1,315
	Soufre,	0,181

D'où 20,8 p. c. de soufre.

III.	Sel,	1,165
	SO^3, BaO,	1,791
	Soufre,	0,247

D'où 21 p. c. de soufre.

Les autres éléments de ce sel double n'ont pas été déterminés. En représentant le sulfammonate double de baryte et d'ammoniaque par la formule :

$$S^8AzH^3O^{22}, 3BaO, AzH^3, HO+6HO,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Soufre,	20,38
Baryte,	36,35
Hydrogène,	2,05
Azote,	4,48
Oxigène,	36,74
	100,00

Ce sel double correspond donc, comme on le voit, aux sulfammonates neutres, puisqu'il contient 4 équivalents de base.

Le sulfammonate de baryte et d'ammoniaque est d'une grande instabilité ; lorsqu'on l'a précipité et qu'on cherche à le dessécher, il n'est pas rare de voir ce sel se décomposer tout-à-coup ; l'acide sulfurique libre qui résulte de cette décomposition se combine avec l'eau du sel, dégage de la chaleur, et j'ai vu souvent le papier sur lequel je l'avais posé être complétement carbonisé ; dans cette réaction singulière, le sel sulfammonate fait entendre un sifflement pareil à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans l'eau.

L'acétate neutre de plomb n'est pas précipité par le sulfammonate d'ammoniaque bien débarrassé d'un excès d'ammoniaque ; il n'en est pas de même de l'acétate de plomb tribasique, qui forme immédiatement un précipité blanc volumineux.

Le sel qui se précipite dans ce cas est un sel double de plomb e d'ammoniaque qui contient 66 p. c. d'oxide de plomb, ce qui correspond à 6 équivalents d'oxide de plomb.

Digitized by Google

Ce sel double n'a pu être soumis qu'à un examen superficiel, car il se décompose facilement pendant les lavages.

Le sulfammonate d'ammoniaque, traité par l'azotate d'argent, donne naissance, après quelques minutes de contact, à un dépôt cristallin de sulfate d'argent, et se trouve alors décomposé complétement.

CORPS QUI RÉSULTENT DE L'ACTION DE L'EAU SUR LES SULFAMMONATES DE POTASSE ET D'AMMONIAQUE.

Sulfamidate de potasse.

J'ai donné le nom de *sulfamidate de potasse* au sel qui prend naissance dans l'action de l'eau froide ou tiède sur le sulfammonate de potasse.

Pour obtenir le sulfamidate de potasse, je délaie dans l'eau froide du sulfammonate de potasse, et je laisse l'eau réagir sur le sel pendant vingt-quatre ou trente-six heures. Après ce temps, le sel est devenu fortement acide et s'est décomposé en sulfamidate de potasse et en bisulfate de potasse. Le bisulfate de potasse est très soluble dans l'eau, tandis que le sulfamidate est fort peu soluble. On peut traiter le mélange des deux sels par l'eau froide, et continuer les lavages du sel insoluble jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus que des traces de bisulfate de potasse.

Le sulfamidate que l'on obtient ainsi ne présente pas d'apparence cristalline et n'est pas encore pur. Je le traite par de l'eau bouillante, qui le dissout; j'ai le soin de refroidir rapidement la dissolution pour ne pas laisser le sulfamidate de potasse en contact pendant longtemps avec de l'eau bouillante qui le décomposerait.

La liqueur laisse alors précipiter, en se refroidissant, de petits cristaux brillants de sulfamidate de potasse.

Je donnerai l'analyse de ce sel.

Détermination de la potasse.

I.	Sel,	0,707
	SO^3, KO,	0,482
	KO,	0,260

D'où 36,7 p. c. de potasse.

II.	Sel,	0,440
	SO^3, KO,	0,295

Digitized by Google

	KO,	0,159

D'où 36,0 p. c. de potasse.

III.	Sel,	0,591
	SO^3, KO,	0,490
	KO,	0,217

D'où 36 p. c. de potasse.

IV.	Sel,	0,416
	SO^3, KO,	0,276
	KO,	0,149

D'où 35,8 p. c. de potasse.

V.	Sel,	0,647
	SO^3, KO,	0,439
	KO,	0,236

D'où 36,4 p. c. de potasse.

VI.	Sel,	0,764
	SO^3, KO,	0,510
	KO,	0,276

D'où 36,1 p. c. de potasse.

VII.	Sel,	0,497
	SO^3, KO,	0,332
	KO,	0,179

D'où 36,0 p. c. de potasse.

Détermination du soufre.

I.	Sel,	0,487
	SO^3, BaO,	0,913
	Soufre,	0,125

D'où 25,7 p. c. de soufre.

II.	Sel,	0,404
	SO^3, BaO,	0,756
	Soufre,	0,104

D'où 25,7 p. c. de soufre.

III.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,924

Digitized by Google

	Soufre,	0,127

D'où 25,4 p. c. de soufre.

IV.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,934
	Soufre,	0,128

D'où 25,6 p. c. de soufre.

V.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,923

D'où 25,3 p. c. de soufre.

VI.	Sel,	0,500
	SO^3, BaO,	0,928

D'où 25,4 p. c. de soufre.

Détermination de l'hydrogène.

I.	Sel,	0,577
	Eau,	0,060
	Hydrogène,	0,0066

D'où 1,1 p. c. d'hydrogène.

II.	Sel,	0,500
	Eau,	0,043
	Hydrogène.	0,00477

D'où 0,95 p. c. d'hydrogène.

III.	Sel,	0,500
	Eau,	0,041
	Hydrogène,	0,00455

D'où 0,91 p c. d'hydrogène.

Détermination de l'azote.

I.	Sel,	1gr,765
	Azote corrigé,	77cc,00
	En poids,	0gr,09762

D'où 5,5 p. c. d'azote.

II.	Sel,	1gr,000
	Azote corrigé,	46cc,00

Digitized by Google

En poids,	0gr,0583

D'où 5,8 p. c. d'azote.

III. Sel,	1gr,000
Azote corrigé,	46cc,00
En poids,	0gr,0583

D'où 5,8 p. c. d'azote.

En calculant la formule du sulfamidate de potasse d'après les analyses précédentes, on trouve que ce sel peut être représenté par :

$$S^4AzH^3O^{10}, 2KO.$$

En admettant cette formule, la théorie donne :

Soufre,	25,15
Azote,	5,53
Hydrogène,	1,17
Potasse,	36,87
Oxigène,	31,28
	100,00

Si l'on compare la composition du sulfamidate de potasse à celle du sulfammonate $S^8AzH^3O^{22},4KO$, on voit que le premier sel ne diffère du second que par 2 équivalents de bisulfate de potasse.

Je me suis assuré que le sulfammonate de potasse, mis en contact avec de l'eau froide, ne se transforme pas immédiatement en sulfamidate de potasse. Il commence d'abord par perdre un seul équivalent de bisulfate de potasse, et forme un premier sel qui, d'après quelques analyses, aurait pour formule :

$$S^6AzH^3O^{16}, 3KO.$$

Je nommerai ce sel *métasulfammonate de potasse;* mais, comme je n'ai pas encore pu le préparer avec facilité, je me contente de signaler ici sa production, et je remets son étude à un autre mémoire.

Le sulfamidate de potasse est blanc, encore moins soluble dans l'eau froide que le sulfammonate de potasse; 1 partie de sulfamidate de potasse exige, pour se dissoudre, 64 parties d'eau à 23 degrés. Il se dépose de cette dissolution en paillettes brillantes. C'est un des sels sulfazotés les plus stables, car on peut le faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau sans le décomposer. L'acide azotique paraît être sans action sur lui. Quant à l'acide hydrofluosilicique, il réagit sur le sulfamidate de potasse, précipite la potasse et isole

Digitized by Google

l'acide sulfamidique, qui se transforme presque immédiatement en acide sulfurique, en acide sulfureux et en ammoniaque. La formule suivante représente cette décomposition :

$$S^4AzH^3O^{10} = 2SO^3 + 2SO^2 + AzH^3.$$

Le sulfamidate de potasse, chauffé dans un tube, se décompose, comme tous les sels sulfazotés, en dégageant de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque; mais, pendant cette décomposition, il se volatilise toujours un corps jaune, de couleur de soufre, qui, sous l'influence de l'eau, se transforme en sulfate d'ammoniaque. Ce composé me paraît être identique avec le corps jaune que M. Henri Rose a obtenu en faisant agir de l'ammoniaque sur l'acide sulfureux anhydre.

Le sulfamidate de potasse est inaltérable, même à l'air humide; mais, lorsqu'on le maintient pendant quelque temps dans l'eau bouillante, il se décompose de nouveau, devient acide, dégage de l'acide sulfureux, et se transforme alors en sulfates de potasse et d'ammoniaque. On peut donc représenter par le tableau suivant l'action de l'eau sur le sulfammonate de potasse :

$S^8AzH^3O^{22}$, 4KO, sulfammonate de potasse.

Première action de l'eau.

$S^6AzH^3O^{16}$, 3KO, métasulfammonate de potasse.

Deuxième action de l'eau.

$S^4AzH^3O^{16}$, 2KO, sulfamidate de potasse.

Troisième action de l'eau.

$2SO^3 + 2SO^3 + 2KO + AzH^3$.

Le métasulfammonate de potasse ne diffère, comme on le voit, du sulfammonate de potasse que par 1 éq. de bisulfate de potasse qui reste en dissolution dans l'eau, et le métasulfammonate de potasse perd aussi un équivalent de bisulfate de potasse en se changeant en sulfamidate.

Comme le sulfamidate de potasse est à peine soluble dans l'eau, il m'a été difficile d'examiner l'action que les sels métalliques peuvent exercer sur lui. J'ai reconnu cependant que, lorsqu'on le traite par un sel de baryte, il se forme un sel double qui me paraît avoir, sous le rapport de la composition, une grande analogie avec le sel double de baryte que produit le sulfammonate de potasse dans les mêmes circonstances.

Digitized by Google

Sulfamidate d'ammoniaque.

Lorsque le sulfammonate d'ammoniaque est mis en contact avec l'eau, semblable au sel de potasse correspondant, il éprouve une série de modifications; il perd plusieurs équivalents de bisulfate d'ammoniaque en formant des sels sulfazotés d'ammoniaque, et donne en dernier lieu du bisulfate d'ammoniaque. Il m'a été impossible d'isoler les différents sels qui résultent de la décomposition du sulfammonate d'ammoniaque, parce que ces sels sont excessivement solubles dans l'eau et ne peuvent être séparés les uns des autres par voie de cristallisation.

J'ai pu seulement constater que le sulfammonate d'ammoniaque, en se décomposant, donne naissance à un sel correspondant au sulfamidate de potasse.

Si, en effet, on abandonne le sulfammonate d'ammoniaque dans l'eau, et qu'on traite cette dissolution par un sel de potasse, on reconnaît que, lorsqu'elle est devenue fortement acide, au lieu de former un précipité cristallin de sulfammonate de potasse, elle donne naissance à un sel grenu presque insoluble dans l'eau froide, qui, soumis à l'analyse, m'a présenté exactement la composition du sulfamidate de potasse. Cette expérience démontre donc que le sulfammonate d'ammoniaque, abandonné dans l'eau, se transforme en sulfamidate d'ammoniaque; ce dernier sel précipite même avec plus de facilité les sels de potasse que le sulfammonate d'ammoniaque, parce que le sulfamidate de potasse est moins soluble dans l'eau que le sulfammonate.

Telles sont les propriétés des sels qui prennent naissance dans la réaction de l'acide sulfureux sur les azotites alcalins. Je dirai quelques mots seulement de l'action de l'acide sulfureux sur les autres azotites.

Action de l'acide sulfureux sur les azotites de baryte, de strontiane, de chaux.

Je ne me suis pas contenté, dans ce travail, d'examiner seulement l'action de l'acide sulfureux sur les azotites de potasse et d'ammoniaque, mais j'ai soumis les autres azotites à la même influence.

J'ai déjà dit précédemment que l'azotite de soude ne m'a paru produire, dans aucune circonstance, des sels sulfazotés, lorsqu'on le traite par l'acide sulfureux; je n'ai jamais obtenu, dans ce cas, que des mélanges de sulfites et d'azotites.

Les azotites de baryte et de strontiane produisent, avec l'acide

Digitized by Google

sulfureux, des sels sulfazotés cristallins qui, sous l'influence de la chaleur, donnent naissance à des vapeurs ammoniacales; mais ces sels m'ont paru d'une grande instabilité; je les ai vus se décomposer souvent au sein même de la liqueur qui les produisait; l'insolubilité des sulfates de strontiane et de baryte est une cause qui s'oppose probablement à la stabilité de ces sels sulfazotés.

Quant à l'action de l'acide sulfureux sur l'azotite de chaux, elle m'a paru plus nette que les précédentes; on obtient constamment, dans ce cas, une cristallisation d'un beau sel en aiguilles qui se comporte comme un sel sulfazoté, et qui se décompose brusquement par la chaleur en dégageant de l'ammoniaque.

Je n'ai préparé jusqu'à présent que quelques grammes de ce sel, et il m'a été impossible d'en faire une étude complète.

Les autres azotites métalliques, dans leur contact avec l'acide sulfureux, ne m'ont présenté aucun phénomène digne d'être signalé.

Considérations théoriques sur la constitution des sels sulfazotés.

C'est ici que se termine l'étude des sels sulfazotés qui sont produits par la réunion des acides sulfureux et azoteux en présence des bases.

On me permettra maintenant de faire ressortir, en terminant, les conséquences théoriques qui me paraissent résulter de mes recherches.

On distingue deux circonstances bien tranchées dans la combinaison de deux corps entre eux.

Il peut arriver d'abord que les deux corps, en s'unissant, conservent leur groupement primitif et possèdent encore dans leurs combinaisons quelques unes de leurs propriétés fondamentales. Ce cas se présente ordinairement dans la réaction d'un acide sur une base; le sel qui se produit présente quelques caractères de l'acide et de la base qu'il contient, et l'on admet généralement que la base et l'acide ont conservé leur groupement en se combinant.

Mais lorsque deux corps qui se combinent en forment un troisième, dans lequel il est impossible de retrouver quelques uns des caractères des corps qui l'ont engendré, il faut admettre nécessairement que les molécules primitives ont perdu, en quelque sorte, leur individualité pour donner naissance à des groupements nouveaux.

Ce dernier cas s'observe fréquemment dans la chimie organique,

Digitized by Google

et, pour n'en citer ici qu'un exemple bien connu de tout le monde, je rappellerai la production artificielle de l'urée dans la réaction de l'acide cyanique sur l'ammoniaque.

Ces phénomènes de réunion de deux molécules en une seule sont assez rares en chimie minérale ; on ne pourrait citer que quelques combinaisons ammoniacales dans lesquelles le groupement qui constitue l'ammoniaque a complétement disparu.

J'ai essayé de transporter dans la chimie minérale un ordre de réactions dont la chimie organique est depuis longtemps en possession, en démontrant d'une manière évidente que deux acides minéraux, l'acide sulfureux et l'acide azoteux, doivent se réunir sous l'influence de l'eau et des bases, et former de nouveaux acides qui ne présentent plus les propriétés fondamentales des corps qui les ont engendrés.

Si mes observations s'étendent, comme je n'en doute pas, à d'autres acides minéraux, l'histoire des acides prendra désormais un développement nouveau ; car, à côté des acides binaires, viendront se placer des groupes nombreux d'acides composés, qui seront formés par la réunion des acides à radicaux différents.

Ces nouvelles combinaisons diffèrent essentiellement des acides minéraux connus jusqu'alors ; leur molécule est ordinairement quaternaire ; il devient alors impossible de la représenter par la combinaison d'un radical avec l'oxigène ou l'hydrogène.

Il est donc nécessaire de rattacher à une théorie générale une série d'acides dont le nombre, on ne peut en douter, s'augmentera rapidement.

Les considérations théoriques que je vais proposer me paraissent simples ; elles sont, en quelque sorte, l'expression des faits nombreux que j'ai consignés dans ce mémoire.

On sait que le carbone peut, en se combinant avec l'hydrogène, l'oxigène ou l'azote, former des corps binaires, ternaires ou quaternaires auxquels on donne le nom de composés organiques.

Je propose d'admettre que d'autres corps simples peuvent, comme le carbone, se combiner avec l'hydrogène, l'oxigène et l'azote, et constituer des séries de composés qui viennent, en quelque sorte, faire les pendants des corps organiques.

Ainsi, pour prendre un exemple, le soufre pourra se combiner non seulement avec l'oxigène et l'hydrogène, comme cela est prouvé depuis longtemps pour former des acides binaires ; mais, en s'unissant à l'hydrogène et à l'azote, il produira encore des acides ternaires et quaternaires que nous comparerons sous tous les rapports aux acides organiques.

Digitized by Google

Si l'on adopte cette théorie, que je prends l'engagement de développer dans d'autres mémoires, les acides que j'ai nommés sulfazotés correspondront alors aux acides organiques azotés; ils sont, comme eux, formés de quatre éléments.

En suivant toujours cette analogie curieuse, on peut même comparer le mode de production des acides sulfazotés à celui des acides azotés organiques.

En effet, comment produit-on dans la chimie organique des acides azotés? C'est, comme on le sait, en traitant un corps organique par un composé oxigéné de l'azote, par de l'acide azotique ou l'acide hypo-azotique. Comment ai-je produit les acides sulfazotés? C'est en traitant un sulfite par un composé oxigéné de l'azote, par de l'acide azoteux.

Tous les chimistes savent, en outre, que les corps organiques azotés s'obtiennent avec la plus grande facilité en soumettant certains corps organiques à l'action de l'ammoniaque; nous constaterons encore ici une analogie de plus entre les corps organiques et les corps sulfazotés.

Car je rappellerai que l'ammoniaque peut se combiner avec l'acide sulfureux et l'acide sulfurique anhydre et former des corps quaternaires, bien différents des sels ammoniacaux, que je n'hésite pas à ranger au nombre des corps sulfazotés.

Si ces considérations sont justes, on ne tardera pas à trouver des acides ternaires formés de soufre, d'oxigène et d'hydrogène qui correspondront aux acides organiques ternaires; en ce moment même je recherche si quelques uns de ces acides découverts récemment, et qui ont été considérés jusqu'ici comme des combinaisons de soufre et d'oxigène, ne retiennent pas de l'hydrogène au nombre de leurs éléments lorsqu'ils sont combinés aux bases.

On voit que ces idées théoriques, que je n'avance ici qu'avec réserve, et qui, du reste, ne m'ont été suggérées qu'après de longues expériences, ouvrent à mes recherches une voie nouvelle et féconde, car elles m'engagent à rechercher l'existence de nouveaux composés qui devront compléter la série des corps sulfazotés.

Je recherche en ce moment si d'autres corps simples peuvent produire des combinaisons quaternaires semblables à celles que j'ai obtenues avec le soufre.

Je ferai connaître, dans un prochain mémoire, le résultat de ces nouvelles expériences.

Ainsi, pour éviter toute hypothèse sur l'arrangement moléculaire des acides sulfazotés, j'ai considéré ces acides comme formés par

Digitized by Google

un groupement quaternaire de soufre, d'hydrogène, d'oxigène et d'azote.

Comment ces éléments se trouvent-ils combinés? Doit-on considérer les acides sulfazotés comme des combinaisons d'acide sulfureux avec l'acide azoteux et l'eau, ce qui semblerait résulter de leur mode de production, ou bien faut-il les regarder comme des composés azotés semblables aux amides, comme leur décomposition dans l'eau en sels ammoniacaux pourrait le faire croire?

J'avoue que ces questions me paraissent complétement insolubles dans l'état actuel de la science.

J'ai pensé cependant qu'il ne serait pas sans intérêt de placer, dans le tableau suivant, une série de formules équivalentes qui prouvent que tous les acides sulfazotés peuvent être représentés par un acide du soufre, de l'acide azoteux et de l'eau, ou bien par de l'ammoniaque et une combinaison de soufre et d'oxigène.

J'attache à l'expression de *formules équivalentes* la valeur que M. Chevreul lui a donnée dans les considérations si intéressantes qu'il a publiées à ce sujet dans son mémoire sur le bleu de Prusse.

Acide sulfazeux :

$$S^3AzH^3O^{12}=3SO^2,\ AzO^3,\ 3HO \quad =AzH^3+3SO^3+O^3,$$

Acide sulfazique :

$$S^4AzH^3O^{14}=4SO^2,\ AzO^3,\ 3HO \quad =AzH^3+4SO^3+O^2,$$

Acide sulfazotique :

$$S^5AzH^3O^{16}=5SO^4,\ AzO^3,\ 3HO \quad =AzH^3+5SO^3+O,$$

Acide sulfazilique :

$$S^4AzH^3O^{16}=4SO^2,\ AzO^3,\ HO \quad =$$

Acide métasulfazilique :

$$S^6AzH^3O^{20}=4SO^2,\ 2SO^2,\ AzO^3,\ 3HO=AzH^3+6SO^3+O^2,$$

Acide sulfazidique :

$$S^2AzH^3O^7 = S^2O,\ AzO^3,\ 3HO\ (1) \quad =AzH^3+2SO^3+O,$$

Acide sulfammonique :

$$S^8AzH^3O^{22}=8SO^2+AzO^3,\ 3HO \quad =AzH^3,\ 6SO^3+2SO^2,$$

(1) Cette formule suppose l'existence d'un acide du soufre inconnu qui aurait pour composition S^2O, qui viendrait compléter la série naturelle d'oxidation du soufre.

Digitized by Google

Acide métasulfamidique :

$$S^6AzH^3O^{16}=4SO^2+S^2O^2,AzO^3,3HO=AzH^3,4SO^3+2SO^2,$$

Acide sulfammidique :

$$S^4AzH\,O^{10}=2S^2O^2,AzO^3,3HO\quad=AzH^3,2SO^3+2SO^2.$$

Ces formules n'indiquent nullement le groupement moléculaire définitif des acides sulfazotés, elles représentent seulement les décompositions que ces acides éprouvent sous l'influence des réactifs.

Avant de résumer les faits principaux qui sont consignés dans ce travail, je désire exprimer ici toute ma reconnaissance à M. Martin, qui m'a toujours secondé dans ces longues recherches avec le plus grand zèle.

Résumé.

1° Lorsque les acides sulfureux et azoteux se trouvent en présence d'une base alcaline, ils réagissent sur les éléments de l'eau et se combinent en différentes proportions pour constituer des acides quaternaires que j'ai nommés *acides sulfazotés*, et qui sont tous formés d'oxigène, de soufre, d'azote et d'hydrogène.

2° Les acides sulfazotés ne présentent pas les caractères des acides binaires qui leur ont donné naissance. Ils n'ont, en effet, aucune des propriétés des acides, du soufre ou de l'azote. L'hydrogène qu'ils contiennent ne se trouve pas à l'état d'eau; car, dans presque toutes les circonstances où ces acides se décomposent, l'hydrogène se combine avec l'azote et forme de l'ammoniaque.

3° Les acides sulfazotés existent principalement en combinaison avec les bases. Lorsqu'on cherche à les dégager de leurs combinaisons salines, leurs éléments, qui, en présence d'une base, constituaient une seule molécule d'acide, se désunissent souvent pour former de l'acide sulfurique et du sulfate d'ammoniaque.

4° Les acides sulfazotés doivent être considérés en général comme des acides polybasiques. Ils prennent toujours plusieurs équivalents de base pour constituer des sels stables. Presque tous les sels sulfazotés que j'ai analysés dans ce mémoire étaient formés par 1 équivalent d'acide et 3 équivalents de base. Semblables aux acides polybasiques, les acides sulfazotés ont une tendance bien décidée à former des sels doubles.

5° Le premier sel cristallisable qui résulte de l'action de l'acide

Digitized by Google

sulfureux sur l'azotite de potasse a été nommé *sulfazite de potasse;* il a pour formule :

$$S^3AzH^3O^{12}.\ 3KO.$$

On peut grouper les éléments de l'acide sulfazoteux de bien des manières différentes; la formule suivante explique le mode de production du sulfazite de potasse ;

$$S^3AzH^3O^{12},\ 3KO = 3SO^2,\ AzO^3,\ H^3O^3,\ 3KO.$$

On peut donc considérer l'acide sulfazoteux comme formé par la réunion de 3 équivalents d'acide sulfureux, de 1 équivalent d'acide azoteux et de 3 équivalents d'eau.

6° Le second sel sulfazoté se forme en traitant le sulfazite par l'acide sulfureux. Je lui ai donné le nom de sulfazate de potasse. Il a pour composition $S^4AzH^3O^{14}$, 3KO. En rapprochant cette formule de celle qui représente le sulfazite de potasse, on reconnaît que les acides sulfazeux et sulfazique ne diffèrent que par 1 équivalent d'acide sulfureux.

7° Le sulfazite et le sulfazate de potasse peuvent se réunir et constituer un sel double que j'ai nommé *métasulfazotate de potasse*, et qui a pour composition :

$$S^3AzH^3O^{12},\ 3KO + S^4AzH^3O^{14},\ 3KO,\ 2HO.$$

8° Le sulfazate de potasse, soumis à l'influence de l'acide sulfureux, absorbe 1 équivalent de cet acide pour former un nouveau sel qui contient un acide que j'ai nommé *acide sulfazotique*, et qui a pour formule :

$$S^5AzH^3O^{16}.$$

Cet acide peut se combiner avec différentes bases et produit des sels qui sont remarquables par leurs belles formes cristallines. Les sulfazotates que j'ai analysés ont présenté la composition suivante:

Sulfazotate de potasse à réaction basique :

$$S^5AzH^8O^{18},\ 3KO.$$

Sulfazotate de potasse à réaction neutre :

$$S^5AzH^8O^{16},\ 2KO,\ 2HO.$$

Sulfazotate de potasse et de plomb cristallin :

$$2(S^5AzH^3O^{16})6KO,\ 3PbO.$$

Digitized by Google

Sulfazotate de potasse et de baryte cristallin :

$$2(S^5AzH^3O^{16})6BaO, 3KO.$$

Sulfazotate de potasse et de plomb basique :

$$S^5AzH^3O^{16}, 5PbO, KO.$$

9° Le sulfazotate de potasse, traité par des corps oxidants faibles, tels que l'oxide d'argent, l'acide plombique (oxide puce), éprouve une décomposition complète ; il se transforme en deux nouveaux sels sulfazotés ; l'un a été nommé sulfazilate de potasse et a pour formule :

$$S^4AzHO^{12}, 2KO,$$

et l'autre a pour composition :

$$S^6AzH^3O^{20}, 3KO.$$

J'ai nommé ce second sel *métasulfazilate de potasse*.

Il est très facile de comprendre l'action de l'oxide d'argent sur le sulfazotate de potasse ; elle est représentée par l'équation suivante :

$$2(S^5AzH^3O^{16}, 3KO)+2AgO=S^6AzH^3O^{20}, 3KO+S^4AzHO^{12}, 2KO+KO+2HO+2Ag.$$

Le sulfazilate de potasse est à peine soluble dans l'eau et se précipite immédiatement en belles aiguilles d'une jaune d'or, tandis que le métasulfazilate de potasse reste en dissolution.

10° Le sulfazilate de potasse est jaune ; il se dissout dans l'eau tiède en donnant à la liqueur une teinte d'un violet magnifique. Ce sel se décompose sous les mêmes influences que l'eau oxigénée, et fuse comme le carbazotate de potasse lorsqu'on le chauffe légèrement.

11° Le métasulfazotate de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux de la plus grande netteté.

12° Le sulfazotate de potasse, soumis à l'action de l'eau, se décompose, donne naissance à du sulfate de potasse acide, et forme un nouveau sel sulfazoté que j'ai nommé *sulfazidate de potasse*, et qui est représenté par la formule :

$$S^2AzH^3O^7, KO.$$

Les sulfazidates jouissent de propriétés bien caractéristiques : on peut d'abord en retirer l'acide sulfazidique, qui décompose à

Digitized by Google

froid le peroxide de manganèse, et en dégage l'oxigène avec effervescence. L'acide sulfazidique produit, avec différentes bases, des sels cristallisables qui, semblables à l'eau oxigénée, sont tous décomposés sous l'influence des corps divisés.

13° Le sulfazotate de potasse basique peut former, avec le sulfazite, un sel double cristallisable que j'ai nommé *métasulfazotate de potasse*, qui est représenté par la formule suivante :

$$S^8Az^2H^6O^{28}, 6KO, 2HO \quad S^6AzH^3O^{12}, 3KO \quad + S^8AzH^3O^{16}, 3KO + 2HO.$$

Métasulfazotate de pot. Sulfazite de pot. Sulfazotate de pot. bas.

14° Lorsqu'on traite le sulfazotate de potasse par le sulfite de potasse, on obtient un nouveau sel sulfazoté que j'ai nommé *sulfammonate de potasse*. L'acide sulfammonique a pour composition $S^8AzH^3O^{24}$; il peut se combiner avec différentes bases. Le sel de potasse est à peine soluble dans l'eau et cristallise en belles aiguilles soyeuses. Les sulfammonates que j'ai analysés sont représentés par les formules suivantes :

Sulfammonate de potasse :

$$S^8AzH^3O^{22}, 4KO, 3HO.$$

Sulfammonate de baryte et de potasse :

$$S^8AzH^3O^{22}, 3BaO, KO, 6HO.$$

Sulfammonate d'ammoniaque :

$$S^8AzH^3O^{22}, 4(AzH^3, HO);$$

Sulfammonate d'ammoniaque et de baryte :

$$S^8AzH^3O^{22}, 3BaO, AzH^3, HO, 6HO.$$

15° Le sulfammonate d'ammoniaque est le seul sel sulfazoté d'ammoniaque que l'on puisse produire directement en traitant de l'azotite d'ammoniaque par de l'acide sulfureux ; il cristallise avec facilité. Lorsqu'on le traite par un sel de potasse, il forme immédiatement un précipité de sulfammonate de potasse presque insoluble dans l'eau froide. J'ai proposé ce sel ammoniacal comme un réactif des sels de potasse.

16° Le sulfammonate de potasse éprouve dans l'eau une série de décompositions successives; sous l'influence de ce liquide, il perd plusieurs équivalents de bisulfate de potasse et se transforme finalement en sulfate d'ammoniaque et en sulfate de potasse.

Digitized by Google

Ces modifications sont représentées par les formules suivantes :

$S^6AzH^3O^{22}$, 4KO, sulfammonate de potasse desséché.

Première action de l'eau.

$S^6AzH^3O^{16}$, $3KO+2SO^3$, KO.

Deuxième action de l'eau.

$S^4AzH^3O^{10}$, $2KO+2SO^3$, KO.

Troisième action de l'eau.

$2SO^3+2SO^2+AzH^3+2KO$.

Les sels qui prennent naissance dans l'action de l'eau sur le sulfammonate de potasse sont des sels sulfazotés particuliers.

Le premier, qui a pour composition $S^6AzH^3O^{16}3KO$, a été nommé *métasulfamidate de potasse*.

Le second, $S^4AzH^3O^{10}$, est le sulfamidate de potasse.

On voit donc qu'après avoir introduit dans un acide sulfazoté jusqu'à 8 équivalents de soufre pour former le sulfammonate de potasse, qui paraît être le dernier terme de l'action de l'acide sulfureux sur un azotite, je suis parvenu à détruire successivement la molécule complexe que j'avais produite. Le point de départ est de l'acide sulfureux et de l'acide azoteux, et le produit final devient de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

17° Le sulfammonate d'ammoniaque paraît éprouver dans l'eau les mêmes phases de décomposition que le sulfammonate de potasse.

18° Les sels sulfazotés forment en général avec la baryte des sels insolubles, et ne précipitent pas les sels de strontiane. Je propose donc les sels sulfazotés solubles pour distinguer les sels de baryte des sels de strontiane.

19° Tous les sels sulfazotés sont décomposés par l'eau et se transforment, dans ce cas, en sulfates métalliques et en sulfate d'ammoniaque ; c'est là, en quelque sorte, leur caractère générique.

Tel est le résumé d'un travail qui me paraît établir l'existence d'une nouvelle famille de composés chimiques qui, par leur composition, l'ensemble de leurs propriétés, semblent se placer entre la chimie minérale et la chimie organique, et tendent à rapprocher encore ces deux branches de la science.

Digitized by Google

DU CONGRÈS MÉDICAL.

Dans notre dernier numéro, nous avons annoncé la formation d'un congrès médical destiné à demander une loi pour l'exercice de la médecine, loi dont nous ne comprenons nullement le besoin, bien que depuis tantôt quinze ans elle soit demandée par les organes de la presse médicale plutôt par habitude que par conviction bien arrêtée. Dans les quelques lignes que nous avons consacrées au congrès, nous avons fait pressentir la crainte de ne voir sortir de cette manifestation improvisée que de la déconsidération pour le corps médical, et des vœux imprudents nuisibles plus tard à la profession s'ils venaient à être réalisés par une loi. Habitué dans ce recueil à dire assez franchement notre façon de penser, n'adulant personne, ne nous mêlant à aucune coterie, nous avons prédit franchement que le corps médical qui ne venait là que pour améliorer sa position très précaire, n'oserait pas avouer le but véritable de sa réunion, et qu'il s'en retournerait après une grève de quinze jours sans avoir touché à la question des honoraires; ce que nous avions prédit est arrivé. Les meneurs du congrès qui, eux moins honteux, ont si bien organisé une souscription de 5 francs par personne, ont su encaisser une vingtaine de mille francs destinés à imprimer leurs discours et à faire chanter leur dévouement à la chose publique, ont été les premiers à s'opposer, *par dignité médicale*, à cette discussion! Qu'a donc fait le congrès, nous dira-t-on, et qu'ont demandé ses orateurs? Parbleu, ils ont fait ce que leur fondateur Jean Raymon fait chaque semaine, de la médisance. Personnifié dans l'homme qui fut assez malheureux pour calomnier un de nos médecins les plus instruits et les plus dignes, il a diffamé la profession médicale, le congrès! Il a accusé les membres de la grande famille de rivalités odieuses, d'ignorance et de charlatanisme, et il a appelé la sévérité des lois sur ce même corps médical qu'il a représenté comme souillé de toutes sortes de vices. Voilà ce qu'a fait le congrès, empressez-vous donc de souscrire à une si belle œuvre! Puis il a rédigé, j'oubliais encore, un code tout entier, où il a annulé d'un seul vote quinze mille médecins qu'il a déclarés, le congrès, être des ignorants, et, avec cette logique profonde qui sied si bien à la sottise, il a maintenu la corporation des sages-femmes jusqu'à nouvel ordre! Si, de la commission médicale pro-

Digitized by Google

prement dite, nous passons à la commission pharmaceutique, oh! c'est là que va briller surtout le génie du congrès, d'abord pour ne pas rester en arrière de son aînée, qui avait aboli d'un seul vote les officiers de santé, la commission pharmaceutique a supprimé à son tour à l'unanimité les herboristes. Vienne un congrès d'herboristes, et voilà toute la pharmacie licenciée à son tour. *Voilà sa chère profession*, comme l'appelle un fervent, disparue à tout jamais.

Et que serait-ce si j'analysais toutes les propositions de nos législateurs improvisés. Celle-ci, par exemple, tant soit peu burlesque : « *Le pharmacien ne pourra prendre pour lui d'autre qualification que celle de pharmacien, ni donner à son établissement d'autre titre que celui de pharmacie.* »

Ainsi, voici le nom d'apothicaire, si je comprends bien, bien et dûment aboli par une loi. Et que dites-vous encore de cette autre proposition vraiment curieuse : « *Aucun pharmacien ne pourra vendre des médicaments sous l'étiquette d'un autre pharmacien, ni ailleurs que dans son officine.* »

Voilà donc d'un seul trait de plume tout le commerce et tous les échanges supprimés entre confrères, et voici ce qui est plus grave, un pharmacien obligé de vendre sous son nom et sous sa signature un produit qu'il lui est impossible de fabriquer, et dont il désire ne pas être responsable. Le voilà forcé de garantir les eaux minérales du Gros-Caillou, et de vendre à ses risques et périls, et sous son cachet, l'opium d'un des droguistes les plus fougueux du congrès.

En vérité, messieurs, les bienfaits que vous réservez à la pharmacie ressemblent un peu à des calamités, et quand nous disions dans notre dernier numéro que l'on voterait au congrès des choses ridicules, nous ne pensions pas que vous iriez si loin.

Pour nous résumer, nous dirons *du congrès* qu'il n'a été qu'une immense réclame inventée avec beaucoup d'esprit par le propriétaire de certain journal pour ses abonnements de fin d'année, et que s'il peut en sortir quelque bien, ce sera d'éclairer enfin les honnêtes gens sur le but hypocrite et sur la mauvaise foi de quelques hommes qui s'appellent sans cesse les protecteurs de la profession; sur ceux-là qui, ne devant leur fortune qu'à un *compérage* qu'ils ont les premiers inventé, viennent sournoisement le proscrire à leurs successeurs. Il servira à mettre en lumière le crétinisme brutal de quelques autres, et à prouver une fois pour toutes que ceux qui parlent le plus haut de dignité médicale n'en ont jamais porté que le masque.

Digitized by Google

DU PRIX COURANT DE M. MENIER

A PROPOS DU CONGRÈS MÉDICAL.

Quelque peu scientifique que paraisse un pareil titre, nos lecteurs nous sauront gré cependant de leur dire quelques mots du catalogue fort utile et peut-être plus instructif qu'ils ne pensent, que nous avons en ce moment sous les yeux.

M. Menier a, sans contredit, l'établissement de droguerie le plus important qui existe en France; car c'est une maison centrale où se trouve tout ce que le pharmacien consomme, tout ce qui constitue l'arsenal pharmaceutique; aussi le prix courant Menier ne renferme-t-il pas moins de 110 subdivisions diverses pouvant renfermer environ les prix de 13,000 articles dont le pharmacien peut avoir besoin dans son officine.

On comprend de suite l'immense besogne qu'a dû nécessiter un pareil travail, alors surtout qu'il faut collationner, raisonner et faire un choix parmi tous les prix courants si différents des maisons rivales.

Plus que tout autre, nous sommes à même d'apprécier cette difficulté, et si M. Menier a éprouvé autant de peine aux cent et quelques divisions que nous en éprouverions nous-même à en rédiger une seule, celle des produits chimiques, nous ne saurions lui donner trop d'éloges pour la tâche laborieuse qu'il a entreprise, malgré ses occupations si nombreuses.

Outre la partie marchande et industrielle du prix courant Menier, il y a une partie scientifique qui sera très utile à plus d'un pharmacien même fort instruit. C'est une liste de 520 substances formant la base d'une matière médicale avec le nom vulgaire, le nom botanique, la famille et la provenance. Il y a aussi une innovation fort utile pour les pharmaciens qui, n'étant pas encore tous docteurs ès-sciences et ès-lettres, comme le voudrait M. Félix Boudet, trouveront là la synonymie latine de 1,600 produits chimiques et pharmaceutiques.

Ce travail seul suffirait à mériter à M. Menier la reconnaissance de plus d'un pharmacien, depuis surtout que le codex, jadis en mauvais latin, a été traduit en plus mauvais français.

Digitized by Google

M. Menier a rassemblé, comme d'habitude, les listes de toutes les spécialités, mais il y a joint cette fois-ci une seconde liste par noms d'auteurs. Cette dernière sera surtout utile à la Société de prévoyance pour ses dénonciations anonymes, et pourra être consultée avec fruit pour le même usage par les inspecteurs de la profession.

Nous avons compté jusqu'à 180 pharmaciens exploitant 525 spécialités, lesquelles peuvent produire une vente annuelle, tant en France qu'à l'étranger, *de 5 à 6 millions de francs.* Ajoutons que M. Menier n'a cité ici que les médicaments qui se demandent en grand nombre et sont exportés à l'étranger, et qu'il n'a pas prétendu faire la liste complète de toutes les spécialités pharmaceutiques, car il eût fallu en dicter *autant qu'il y a de pharmacies en France* (1).

Parmi les spécialistes cités par M. Menier, nous avons lu avec orgueil le nom de M. Boullay. Il paraît que le représentant actuel de la pharmacie au congrès et à la commission des hautes études médicales, a inventé un certain sirop contre la coqueluche et un sirop d'éther toujours fort en vogue ; mais M. Menier a oublié, nous dit-on, du même auteur, la fameuse poudre dentifrice au charbon de quinquina *le plus pur!* que le célèbre patriarche annonçait jadis sur les carreaux de sa pharmacie! Sauf donc quelques omissions involontaires, et bien excusables, du reste, dans un travail aussi fastidieux, nous ne pouvons donner trop d'éloges au zèle éclairé et à l'attachement que M. Menier paraît porter à la pharmacie. Nous n'avons pas appris, il est vrai, que M. Menier soit allé pérorer au congrès, ni qu'il ait écrit des brochures, comme M. Dubail, en faveur de *sa chère et honorable profession*, qu'il ait fait *comme l'un des plus distingués d'entre eux*, *comme le probe*, *le savant*, *le logique rapporteur de la commission n°* 10, un rapport quelconque, car M. Menier n'est membre d'aucune société d'admiration mutuelle; mais ce que nous savons, c'est que M. Menier a fait un ouvrage vraiment utile à la pharmacie en rédigeant son dernier prix courant, et que notre *Revue* se plaît à lui rendre ici la justice qu'il mérite, justice que plus d'un journal dévoué en apparence aux intérêts de la pharmacie ne lui rendra pas avec le même désintéressement que nous.

(1) Nous prions la commission des hautes études médicales de bien se pénétrer de ce que nous avançons ici, avant d'écouter ceux qui ne craignent pas de jouer avec le sort d'une profession tout entière.

Digitized by Google

PRIX COURANT POUR L'ANNÉE SCOLAIRE 1846

DES MATIÈRES PREMIÈRES EN PRODUITS CHIMIQUES NÉCESSAIRES AUX UNIVERSITÉS, COLLÉGES, ET PENSIONS DE L'UNIVERSITÉ.

(Extrait du catalogue de la manufacture de produits chimiques de N.-L. Vauquelin, de l'Institut, rue Hautefeuille, 9.

Sur la demande qui nous a été faite par plusieurs professeurs de chimie de publier régulièrement chaque année la liste et le prix *des matières premières* nécessaires aux laboratoires de chimie, et, reconnaissant l'utilité pour les professeurs d'avoir pour tout le cours de cette année des prix invariables, nous allons donner ici les prix auxquels on trouvera dans notre manufacture de produits chimiques les produits de bonne et loyale qualité, et tels qu'ils sont nécessaires à la préparation des cours de chimie du gouvernement.

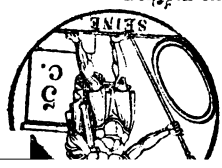
Nous rappelons à ce sujet, qu'en date du 15 octobre 1841, le conseil royal de l'instruction publique a dressé une liste de produits avec leurs prix, lesquels ont dû nécessairement subir des variations; aussi est-ce avec l'agrément et l'approbation de ceux appelés à cette époque à publier cet arrêté, que nous donnons aujourd'hui un catalogue pour 1846.

	kilogr.			kilogr.	
	16 fr.	» c.		4 fr.	» c.
Acétate de baryte.			Acide borique natif.		
— de chaux.	6	»	— — recristallisé.	6	»
— de cuivre cristal..	6	»	— — fondu.	40	»
— — pulvérulent, le kil.	5	»	— bromique, le déc.	5	»
— de fer du commerce.	»	50	— butyrique, le déc.	5	»
— de manganèse crist.	16	»	— camphorique, le déc.	5	»
— de plomb crist.	2	»	— chlorique conc., le déc.	4	»
— — (sous-).	3	»	— chromique crist., le déc.	5	»
— de potasse.	4	50	— — liq. conc., le déc.	2	»
— de soude.	4	»	— citrique, blanc 1, blanc.	16	»
— de strontiane.	16	»	— — 2e blanc.	12	»
— de zinc.	16	»	— cyanurique, le déc.	10	»
Acide acétique (anhydre).	25	»	— fluorique.	60	»
— — à 8° pur.	2	50	— formique, le déc.	3	»
— — pyroligneux à 6°.	1	50	— gallique pur, le déc.	2	»
— arsénique.	16	»	— hydrobromique, le déc.	1	»
— arsénieux (arsenic blanc).	»	80	— hydrochlorique pur.	3	»
— benzoïque pur, le déc.	2	50	— — ordinaire.	»	40

Digitized by Google

	kilogr.	
Acide hydrocyaniq. (anhyd.)	5 fr.	» c.
— — étendu d'eau, le déc.	1	»
— hydriodique, le déc.	1	»
— hydrosulfurique.	1	»
— hypophosphoreux, le déc.	3	»
— — phosphorique, le déc.	1	»
— — sulfurique, le déc.	1	»
— iodique crist., le déc.	6	»
— lactique conc., le déc.	2	»
— méconique, le gramme.	5	»
— molybdique, le déc.	10	»
— mucique, le déc.	1	»
— nitreux anhydre.	80	»
— nitrique pur à 40°.	5	»
— — ordinaire à 36°.	1	20
— oléique brut.	3	»
— oxalique purifié.	10	»
— — ordinaire.	8	»
— phosphoreux, le déc.	3	»
— phosphorique oléagin.	40	»
— — vitrifié, le déc.	2	»
— polychromatique, le déc.	5	»
— sorbique crist., le déc.	20	»
— stéarique brut.	3	»
— subérique, le déc.	10	»
— succinique pur, le déc.	2	50
— sulfovinique, le déc.	3	»
— sulfureux liq. conc.	1	»
— sulfurique (anh.), le déc.	1	50
— — (Nordhausen).	2	50
— — pur à 66°.	3	»
— — ordinaire à 66°.	»	30
— tartrique cristallisé.	4	25
— tungstique pur, le déc.	3	»
— urique pur, le déc.	4	»
Alcool absolu.	10	»
— à 40°.	4	50
— à 36°.	3	»
Alliage fusible (d'Arcet).	10	»
Alumine.	10	»
Alun de potasse pur.	1	50
— — ordinaire.	»	80
— ammoniacal pur.	1	50
— — du commerce.	»	50
Amianthe (prem. choix).	8	»
Amidon.	1	25
Ammoniaque pure à 25°.	4	»
— ordinaire à 22°.	1	25
Antimoine (régule).	3	»
Argent de coupelle.	2	50
Arséniate d'ammoniaque.	16	»
— de potasse.	5	»
— de soude.	5	»
Arsenic (métal).	2	50
Arsénite de potasse.	5	»
— de soude.	5	»
— de cuivre.	8	»
Azur (4 feux).	2	50
Baryte sèche.	40	»
— cristallisé.	30	»
Benjoin en larmes.	18	»

	kilogr.	
Benzoate d'ammon., le déc.	3 fr.	» c.
Béryle.	5	»
Bicarbonate d'ammoniaq.	10	»
— de potasse.	4	»
— de soude.	1	50
Bismuth.	16	»
Blanc de baleine.	8	»
Blende.	3	»
Bleu de Prusse pur.	14	»
— de Thénard, le déc.	2	»
— de Guimet surfin, le déc.	2	»
— — ordinaire, de	20 à 60	»
Borax raffiné.	3	»
— fondu.	40	»
— desséché.	8	»
Bromate de potasse, le déc.	10	»
Brome, le déc.	1	50
Bromure de potassium, déc.	1	50
— de sodium.	1	50
Butyrate de chaux pur.	100	»
Cadmium, le déc.	2	»
Calamine.	2	»
Camphre raffiné.	10	»
Caoutchouc.	12	»
Carbonate d'ammoniaque.	3	50
— de baryte naturel.	3	50
— — artificiel pur.	8	»
— de chaux artif. pur.	6	»
— de cuivre artificiel.	6	»
— de fer,	3	»
— de magnésie.	6	»
— de manganèse pur.	10	»
— de plomb artif. pur.	6	»
— de potasse pur.	8	»
— de potasse ordin.	1	50
— de soude pur (sous-).	3	»
— — desséché.	8	»
— — ordinaire.	»	50
— de strontiane artif.	8	»
— d'urane, le déc.	2	»
— de zinc pur.	8	»
Carbure de soufre, le déc.	2	»
Carmin de cochenille, dec.	4	»
Cendres bleues.	14	»
— vertes.	5	»
Cérite.	16	»
Céruse pure du comm.	1	50
Cétine, le déc.	2	50
Charbon animal lavé.	1	50
— — non lavé.	»	50
— — — gros grains.	»	80
Chaux (le boisseau).	2	»
Chlorate de potasse pur.	10	»
— de baryte, le déc.	2	»
Chlore.	»	50
Chlorure d'antimoine.	10	»
— d'argent, le déc.	2	50
— d'arsenic, le déc.	1	50
— de bismuth, le déc.	1	»
— de calcium desséché.	2	»
— — fondu blanc.	12	»



Digitized by Google

	kilogr.	
Chlorure de calcium fondu noir.	5 fr.	» c.
— de chaux à 100°.	1	»
— d'étain (proto-) cristall.	3	»
— — (deuto-) desséché.	3	50
— — (deuto-) fumant, déc.	1	»
— de fer (proto-) sublimé.	30	»
— — (per) desséché.	8	»
— d'iode, le déc.	1	50
— de magnésium.	12	»
— de mercure (deuto-).	16	»
— — proto.	18	»
— de nickel, le déc.	3	»
— d'or sec, le déc.	30	»
— de platine sec, le déc.	10	»
— — et d'amm, le déc.	10	»
— de plomb précipité.	6	»
— de phosphore (proto et deuto), le déc.	2	»
— de sodium fondu.	5	»
— de soufre, le déc.	1	»
— de zinc fondu blanc.	80	»
Cholesterine, le déc.	40	»
Chromate de baryte.	20	»
— de fer.	1	»
— de mercure.	30	»
— de potasse jaune.	7	»
— — rouge.	5	»
— de plomb pur.	8	»
— — ordinaire, de	3 à 5	»
— de strontiane.	20	»
Cinabre entier,	16	»
Cire vierge.	8	»
Citrate de chaux.	4	»
— de potasse et de soude.	24	»
— de fer.	48	»
Cobalt pur réduit, le déc.	30	»
— de tunaberg (gros crist.).	80	»
— — (petits cristaux).	40	»
— — 3e qualité, de	25 à 30	»
Cochenille.	24	»
Colchotar du commerce.	1	20
Colophane.	»	60
Copal.	6	»
Crème de tartre.	2	»
Créosote.	40	»
Cristal minéral.	2	»
Crocus métallorum.	2	»
Cuivre en tournure.	2	50
— grillé.	8	»
Curcuma en poudre.	2	»
Cyanure d'argent, le déc.	3	»
— de cuivre.	60	»
— fer pur.	24	»
— d'iode, le déc.	20	»
— de mercure crist.	50	»
— d'or, le déc.	60	»
— de potassium pur.	40	»
— rouge de potas. cristall.	20	»
Dextrine.	1	50
Eau distillée.	»	30

	kilogr.	
Emétique.	5fr.	» c.
Esprit de bois.	4	»
Essence d'am. amères.	140	»
— de térébenthine rect.	3	»
— — ordin. 1re qualité.	2	»
Etain en baguettes.	3	»
— en feuilles.	3	50
Ether acétique.	10	»
— sulfurique.	6	»
Fécule de pommes de terre.	1	20
Fer en copeaux.	»	50
— en limaille.	»	50
— porphyrisé.	12	»
Fluorure de calcium.	2	»
Flux noir.	5	»
Flux blanc.	7	»
Galène.	2	»
Gadolinite, le déc.	20	»
Glucine, le déc.	10	»
Glucose.	1	50
Glycérine, le déc.	3	»
Gomme arabique.	4	»
Hématine.	24	»
Huile d'amandes douces.	4	»
— de naphte rectifiée.	8	»
— volatile de caoutchouc.	20	»
Hydrochlorate d'ammoniaque blanc.	5	»
— — gris.	3	»
— de baryte.	5	»
— de chaux cristallisé.	3	»
— de cuivre cristallisé.	8	»
— de manganèse crist.	6	»
— de potasse.	2	»
de soude (sel marin)	»	60
— — fondu.	5	»
— de strontiane cristallisé.	5	»
Hydrosulfate d'ammoniaque liquide.	16	»
— de soude crist.	12	»
Hyposulfate de baryte.	60	»
Hyposulfite de potasse.	12	»
— de soude.	12	»
Indigo.	30	»
Iodate de potasse.	150	»
Iode.	160	»
Iodure de potassium	150	»
Iridium, le gramme.	3	»
Kaolin purifié.	1	»
Kermès.	16	»
Lactate de chaux.	20	»
Lessive de potasse.	2	»
— — de soude.	2	»
Litharge anglaise.	1	20
Livret d'argent.	»	40
— d'or.	2	»
Magnésie calcinée.	16	»
Manganèse d'Allemagne.	»	60
— réduit, le gramme.	3	»
Mercure cru distillé.	13	50
Minium.	«	80

Digitized by Google

	kilogr.	
Molybdate d'ammoniaque, le déc.	10 fr.	» c.
Molybdène sulfuré, déc.	2	»
— réduit, le gramme.	3	»
Naphtaline pure.	50	»
— brute.	6	»
Nickel pur, le gramme.	2	»
— pour les arts.	40	»
Nitrate d'alumine.	10	»
— d'ammoniaque.	5	»
— d'argent crist.	190	»
— fondu.	190	»
— baryte.	5	»
— bismuth crist.	20	»
— cadmium, le déc.	2	»
— chaux.	5	»
— cobalt cristallisé, le déc.	3	»
— cuivre.	6	»
— fer.	4	»
— manganese.	12	»
— mercure (proto).	18	»
— (deuto).	16	»
— plomb.	2	50
— potasse cristallisé.	1	50
— — fondu.	1	75
— soude du commerce.	1	»
— — pur.	4	»
— strontiane cristallisé.	3	»
— d'urane cristallisé.	100	»
— de zinc.	4	»
Noix de galle en poudre.	3	25
— — entières.	3	»
Opium.	64	»
Or laminé, le gramme.	3	75
Or mussif.	30	»
Osmiure d'iridium, le déc.	15	»
Os calcinés entiers.	1	»
— en trochisques.	1	50
Oxalate d'ammoniaque.	16	»
— de potasse neutre.	8	»
— — acide.	8	»
— de cobalt, le déc.	3	»
— de nickel, le déc.	2	»
— de plomb.	24	»
Oxichlorate de potasse.	40	»
Oxide d'antimoine (proto) fleurs, le déc.	2	»
— — (deuto).	8	»
— d'argent, le déc.	3	»
— de bismuth (jaune), déc.	»	50
— — (sous-nitrate).	20	»
— de cadmium, le déc.	2	»
— cérium (proto et deuto).	4	»
— de chrome par précipitation, le déc.	1	»
— — par le mercure, déc.	2	50
— — par le soufre.	60	»
— de cobalt pur noir.	140	»
— de cuivre pur (protox.).	30	»
— — — (perox.).	30	»
— — par précipitation.	8	»

	kilogr.	
Oxide d'étain (protox.), déc.	» fr.	50 c.
— — (deutox.).	8	»
— de fer (deutox.).	2	50
— — (perox.).	4	»
— de manganèse pur.	16	»
— de mercure (protox.), le déc.	»	50
— — (perox.).	18	»
— de nickel pur, le déc.	2	»
— d'or par la potasse, le gramme.	5	»
— — par l'étain, gramme.	2	50
— de platine, le déc.	12	»
— de plomb puce.	8	»
— de tungstène bleu, le déc.	10	»
— d'urane pur.	100	»
— de zinc pur.	10	»
Palladium, le gramme.	4	»
Papiers réactifs (à la feuille).	»	15
Phosphate d'ammoniaque pur.	32	»
— — et de soude.	24	»
— acide de chaux miell.	4	»
— — — fondu, le déc.	1	»
— de cobalt, le déc.	2	»
— de soude pur.	6	»
— — ordinaire.	2	50
Phosphore.	20	»
Phosphure de calcium.	30	»
— de baryum.	60	»
Pierre-ponce pour daguerréotype.	8	»
Platine (minerai), le déc.	8	»
— en éponge, le déc.	12	»
— — travaillé.	12	»
— noir de Liebig, le gram.	2	»
Plombagine.	1	20
Plomb pauvre.	2	»
Potasse caustique à la chaux.	5	»
— — à l'alcool.	30	»
— perlasse.	1	50
— d'Amérique.	1	50
Potassium, le déc.	15	»
Prussiate de potasse.	8	»
Pyrolignite de plomb.	1	25
Potée d'étain pure.	8	»
Pyrites de fer.	2	»
— de cuivre.	2	50
Quartz.	2	»
Rouge de colchotar pour daguerréotype.	18	»
Rutile.	8	»
Safre, première qualité.	10	»
Sang desséché.	»	75
Sel gemme.	2	50
— de soude à 90°.	1	20
Sélénium, le gramm.	3	»
Silicate de soude ou de potasse.	8	»
Silice.	20	»

Digitized by Google

	kilogr.	
Sodium, le déc.	15 fr.	» c.
Soude caust. à la chaux.	5	»
— — à l'alcool.	30	»
Soufre lavé.	1	50
— en canons.	»	80
— en fleurs.	»	80
Strontiane sèche.	50	»
Succinate d'ammon., déc.	2	50
Sulfate d'alumine pur.	2	»
— d'ammoniaque blanc.	3	»
— d'antimoine (sous).	6	»
— d'argent, le déc.	2	50
— de baryte natif.	»	50
— de cadmium, le déc	2	50
— de chaux nat.	2	»
— — artificiel.	5	»
— de cobalt, le déc.	3	»
— de cuivre pur	2	50
— — ordinaire.	1	50
— — ammoniacal crist.	20	»
— de fer pur.	1	50
— — — ordinaire.	»	40
— d'indigo.	18	»
— de magnésie.	1	»
— de manganèse.	8	»
— de mercure (proto), déc.	»	40
— — (deuto).	»	25
— — (sous-sulfate), le déc.	»	25
— de plomb.	1	»
— de potasse neutre.	2	50
— — acide.	3	»
— de soude cristallisé.	»	40
— — ordin. du comm.	»	25

	kilogr.	
Sulfate de strontiane natif.	» fr	30 c.
— — en poudre imp.	»	50
— de zinc du commerce.	»	80
— — purifié.	1	25
Sulfite de soude.	12	»
— de chaux par précipit.	8	»
Sulfovinate de chaux, le déc.	»	50
Sulfure d'antimoine.	1	80
— d'argent, le déc.	2	50
— de fer.	2	50
— de baryum ou de strontium.	2	50
— d'arsenic jaune.	2	»
— — rouge.	2	»
— de cadmium pur, le déc.	2	50
— de potasse ou de soude.	3	»
Tannin.	60	»
Tartre.	1	50
Teinture d'iode, le déc.	»	50
— de tournesol.	2	50
— de noix de galles.	5	»
Tournesol de Hollande.	5	»
Tungstate de fer.	3	»
Tungstène pur, le gramme.	3	»
Urane de Saxe.	12	»
— pur réduit, le gramm.	3	»
Urée, le déc.	6	»
Verre d'antimoine.	3	»
Zinc distillé.	8	»
— en grenailles.	1	20
Zircons.	60	»
Zircone, le déc.	10	»

Boîtes à réactifs remplies de réactifs	35 flacons de 125 gr.	100 fr.	
— — —	30 —	60 —	60 —
— — —	24 —	30 —	40 —

VERRERIE DE CHIMIE.

DEMI-CRISTAL.

Flacons bouchés à l'émeril à large ouverture et à ouverture ordinaire.

	Large ouv.		Ouv. ord.	
De 1 litre.	1 fr.	75 c.	» fr.	80 c.
750 gramm.	1	40	»	75
500 —	1	25	»	65
375 —	1	20	»	50
310 —	1	10	»	50
250 —	1	»	»	45

	Large ouv.		Ouv. ord.	
De 187 gramm.	» fr.	90 c.	» fr.	40 c.
125 —	»	75	»	35
93 —	»	60	»	30
62 —	»	50	»	25
31 —	»	40	»	20
16 et au-dess.	»	30	»	20

Le prix de la vitrification est pour :

1 flacon de litre.	1 fr.	» c.	1 flacon de 125 gramm.	» fr.	55 c.
— de 500 gramm.	»	85	— de 31 —	»	35
— de 250 —	»	65			

Digitized by Google

VERRE BLANC.

Sont les mêmes, les prix des cols droits, goulots renversés, ballons à long col ou à col court, cornues non tubulées.

De 1 litre.	» fr. 40 c.	De 375 jusqu'à 187 gramm.	» fr. 20 c.
750 gramm.	» 30	125 gr. et au-dessous.	» 20
500 —	» 25		

Les prix des cornues, ballons et flacons de Woulf à une seule tubulure, sont pour :

1 litre.	» fr. 80 c.	De 375 à 187.	» fr. 60 c.
750 gramm.	» 70	125 et au-dessous.	» 50
500 —	» 65		

Autant de tubulures en sus ou pointe effilée, autant de fois 40 c. à ajouter au prix de chaque grandeur.

Pour boucher à l'émeril chaque tubulure des cornues, ballons ou flacons de Woulf, le prix est de :

Pour 4 litres.	1 fr. 10 c.	Pour 500 gramm.	» fr. 25 c.
3 —	» 75	125 —	» 20
2 —	» 65	Au-dessous.	» 15
1 —	» 50		

En sus bien entendu du prix ordinaire du vase.

Ainsi une cornue de litre tubulée, qui coûte 80 c., coûtera, bouchée à l'émeril, 50 c. de plus, ou 1 fr. 30 c.

Prix des allonges droites et des entonnoirs.

1 litre.	» fr. 50 c.	375 gramm.	» fr. 30
750 gramm.	» 40	250 —	» 25
500 —	» 35	Au-dessous de 15 à	» 20

Verres à expérience.

Grands.	» fr. 30 c.	Petits.	» fr. 20 c.
Moyens.	» 25	En cristal.	» 50 à 75

Objets qui se vendent au poids.

	kilogr.		kilogr.
Tub. de chimie, verre blanc.	2 fr. » c.	Eprouvettes à gaz et à pied.	2 fr. 50 c.
— — verre vert.	1 75	Cloch. à bout. ou à douille.	2 50

Objets soufflés à la lampe.

Tubes de Welter	1 fr. 25 c.	Tubes recourb. à 2 courbur.	» fr. 35 c.
— en S à boule.	1 »	— en U.	» 50
— en S simple.	» 90	— de Liebig, à 5 boules.	2 »
— recourbés à 3 courbures.	» 50	— fermés à un bout.	» 20

Digitized by Google

Tubes à 7 boules.	3 fr.	» c.	Pipettes.	» fr.	50 c.
Tubes fermés à agiter.	»	15	Siphons,	1	50
Chalumeaux en verre et entonnoirs soufflés.	»	25	Cloches courbes.	»	50
			Tubes entonnoirs.	1	90

Capsules en verre, cristallisoires et vases à précipiter.

Jusqu'à un litre, les capsules en verre se vendent 15 c. les 27 millimètres.

Depuis un litre, elles se vendent à raison de 50 c. le litre.

Polymétrie ou cloches et tubes en cristal gradués, en parties de litre ou en centimètres cubes.

Cloches à bouton :

De 4 litres.	18 fr.	» c.	De 1 litre.	10 fr.	» c.
2 —	13	»	De demi-litre.	8	»

Éprouvettes à pied :

De 1 litre et demi.	16 fr.	» c.	D'un quart de litre.	8 fr.	» c.
1 litre.	14	»	Au-dessous, de 2 à 6	»	
demi-litre.	10	»	Tub. en 100 et 200 p., de 3 à 5	»	

Burettes dites chloromètres :

100 centim. cubes.	12 fr.	» c.	50 centim cubes.	8 fr.	» c.
75 — —	10	»	25 — —	6	»

Éprouvettes à gaz :

De 250 à 300 cent. cub.	8 fr.	» c.	De 100 cent. cub.	5 fr.	» c.
200 cent. cub.	6	»	De 50 cent. cubes.	4	»

Pipettes droites :

De 50 centim. cubes.	10 fr.	» c.	Tenant 20 gr. divisés par 5 grammes.	4 fr.	» c.
30 à 40 c. cub., de 7 à 8	»				

Chloromètre Gay-Lussac,	35 fr.	» c.	Alcalimètre Gay-Lussac.	50 fr.	» c.

Pèses acides, sels, etc. :

De 0 à 45°.	1 fr.	25 c.	Alcoomètre de Baumé.	1 fr.	25 c.
0 à 75° (concentrés).	1	50	Pèse-éther.	1	50
Alcoomètre Gay-Lussac.	2	50	Divers, de 1 fr. 25 c. à 3	»	
— de Cartier.	1	50			

PORCELAINE.

Capsules dites de Bayeux.

De 325 mm.	9 fr.	» c.	De 162 mm.	2 fr.	75 c.
297 —	8	»	135 —	1	75
270 —	7	50	108 —	1	25
244 —	6	»	81 —	»	75
216 —	4	50	54 —	»	40
189 —	3	50	27 —	»	20

Digitized by Google

Cornues en biscuit.

De 2 litres.	9 fr. » c.	De 500 gramm.	4 fr. » c.
1 litre et demi.	7 »	250 —	3 50
1 litre.	6 »	125 —	2 50

Creusets couverts.

De 189 mm.	2 fr. » c.	De 108 mm.	» fr. 75 c.
162 —	1 50	54 —	» 45

Tubes en porcelaine.

Première grandeur.	1 fr. 50 c.	Troisième grandeur.	3 fr. » c.
Deuxième —	2 »	Au-dessus, de	4 à 6 »

Cuvettes à mercure.

Première grandeur.	10 fr. » c.	Au-dessus, de	15 à 25 fr. » c.

Entonnoirs.

De 1 litre.	2 fr. 50 c.	De 250 grammes.	1 fr. 50 c.
500 grammes.	2 »		

Nacelle en porcelaine.	» fr. 75 c.	Carreaux à broyer.	1 fr. 50 c.
Têts à gaz, —	1 50		

TERRE ET GRÈS.

Fourneaux à réverbère et à bassine cerclés.

	A réverbère.		A bassine.			A réverbère.		A bassine.	
De 81 millim.	5 fr.	» c.	2 fr.	» c.	De 244 millim.	11 fr.	50 c.	6 fr.	50 c.
108 —	6	50	2	25	271 —	12	50	8	50
135 —	7	50	2	75	298 —	14	50	9	25
162 —	8	50	3	50	325 —	16	50	10	75
189 —	9	50	4	»	352 —	18	50	12	75
217 —	10	50	5	25	379 —	22	»	16	»

Fourneaux

A TUBE.		DE COUPELLE.	
De 244 millim.	9 fr. » c.	Première grandeur.	12 fr. 50 c.
271 —	10 »	Deuxième —	18 »
298 —	11 »	Troisième —	22 »
325 —	12 »	Quatrième —	28 »

Creusets

TRIANGULAIRES.		RONDS.	
Le grand 8 de 8 à la pile.	1 fr. 77 c.	4 à la pile.	6 fr. » c.
— 6 de 6 —	1 10	3 —	3 50
— 5 de 5 —	» 75		

Les grandeurs ordinaires de creusets sont, le petit 5 et le petit 3, de 15 à 20 c. pièce.

Digitized by Google

A NOS ABONNÉS.

Au moment de commencer la septième année de publication de cette *Revue*, le directeur de ce journal ne peut mieux remercier ceux qui lui ont prêté leur concours qu'en leur faisant part des nouvelles richesses scientifiques dont il va pouvoir disposer. La lettre suivante, que nous adresse un de nos rédacteurs les plus recommandables, les instruit suffisamment de nos moyens de succès, et de ce que notre recueil est appelé à représenter.

Nous prions donc nos abonnés de nous seconder de tous leurs efforts dans la propagation de notre recueil, comme de notre côté nous nous efforçons de nous montrer digne de leur appui.

Les demandes de renouvellement doivent être adressées de suite chez M. Louis Colas, libraire, rue Dauphine, 32, à Paris.

A M. le docteur Quesneville, directeur de la Revue scientifique.

Monsieur le directeur,

Je vous remercie d'avoir compris dès le premier instant que la mission scientifique qui m'était confiée par les fondateurs d'un journal nouveau, *l'Époque*, ne pouvait pas nuire aux intérêts de la *Revue scientifique*. Bien d'autres à votre place ne m'auraient pas vu sans humeur accepter une collaboration nouvelle; très peu surtout m'auraient engagé à ne pas refuser les grands avantages qui m'étaient offerts. Cette largeur de vues, qui part chez vous d'un amour sincère et désintéressé de la science, devait trouver immédiatement sa récompense, et je suis heureux de vous annoncer que *l'Époque*, loin de vous nuire, va ouvrir à la *Revue scientifique* une ère nouvelle; en effet, le plan que j'aurai à remplir dans le journal quotidien m'amènerait à créer avec un immense succès un recueil mensuel, si votre excellente *Revue* n'existait pas, et si ce succès ne lui appartenait pas de droit. Ce n'est pas assez que de donner dans une feuille, nécessairement superficielle, l'analyse et

Digitized by Google

la critique des travaux des savants nationaux et étrangers, il faut nécessairement reproduire les mémoires originaux. Cette nécessité a été partout si bien comprise, que les hommes illustres de l'Angleterre et de l'Allemagne n'ont accepté avec bonheur de me tenir au courant de leurs découvertes et de leurs recherches, qu'alors que je leur avais promis de reproduire intégralement leurs savantes dissertations. Ils sont donc devenus les correspondants de la *Revue scientifique* avant même de devenir les correspondants de *l'Époque*, et vous pouvez par conséquent compter au nombre de vos collaborateurs assidus :

A Londres, M. Wheastone et M. Irwinc, directeurs de *Literary Gazette ;*

A Édimbourg, M. Forbes, de la Société royale de Londres ;

A Dublin, M. Macculloch ;

A Bruxelles : 1° pour les sciences appliquées, M. Jobard, directeur du musée de l'industrie, l'homme le mieux informé de l'Europe ; 2° pour les sciences pures, M. Quételet, le savant directeur de l'observatoire ;

A Louvain, M. Crahay, professeur de physique à l'université catholique ;

A La Haye et à Delft, M. Gobasto ;

A Leyde, le jeune et actif professeur de physique de la vieille université ;

A Utrecht, M. Van-Rees ;

A Bonn, le docteur et professeur Rœdicke, sous le patronage des savants de premier ordre, Argelander et Plucker ; et M. le docteur V. Feilitzsch', qui m'a déjà adressé des notes pleines d'intérêt ;

A Francfort, M. le docteur Neef, dont je dirai bientôt à vos lecteurs l'admirable découverte de la manifestation constante et exclusive de la lumière au pôle négatif de la pile ; M. le docteur Boetger, l'inventeur du bel art de l'hyalographie ;

A Giessen, l'illustre Liebig, qui n'a pas voulu que je confiasse à d'autre que lui les obscures fonctions de correspondant ; mais qui sera secondé par M. Hermann Kopp, l'historien le plus éclairé des progrès de la chimie ;

A Gœttingue, M. le professeur Listing, sous le patronage de l'incomparable Gauss ;

A Berlin, M. Betz et M. Mahlman, météréologue bien connu, sous le patronage des Magnus, des Dove, des Poggendorff, des Riess, des Jacobi, des Mitscherlich, des Rose, qui ont tous promis de me seconder ;

Digitized by Google

A Leipsick, le jeune et judicieux auteur du *Dictionnaire ou Répertoire des sciences physiques*, le docteur Margraff, avec les conseils de MM. Weber et Fechner;

A Dresde, M. Œrsted, directeur de l'institution polytechnique, le plus célèbre acousticien de l'Allemagne, qui aura pour auxiliaire M. le professeur Franck;

A Prague, M. Creil, qui a donné à l'observatoire de cette ville comme une nouvelle vie, et M. Doppler, savant modeste, et dont le nom aura bientôt retenti partout;

A Vienne, M. Waidele, directeur des travaux chimiques de l'école polytechnique, et dont le premier mémoire, qui sera inséré dans un des prochains numéros de la *Revue*, a dissipé comme par enchantement les sombres obscurités qui couvraient les mystérieux phénomènes de la daguerréotypie, et des images plus inexplicables encore de M. Moser, sous le patronage de M. Haidinger, dont votre journal a le premier révélé à la France la découverte tout-à-fait imprévue des houppes orangées et violettes, qui sont le caractère distinctif de la lumière polarisée; de M. Van Ettingshausen, l'Arago de l'Autriche; de M. de Littrow, qui, jeune encore, a entouré d'une gloire nouvelle le nom peut-être le plus difficile à porter; de M. Schrœder, dont le laboratoire est déjà l'un des plus beaux laboratoires du monde;

A Munich, M. Steinheil, le plus fécond sans contredit, et l'un des plus ingénieux savants du monde. Il sera secondé par M. Martino, le Mirbel de la Bavière;

A Ausbourg, l'infatigable directeur du journal *Polytechnique*, M. Dingler;

A Stuggard, M. Fehling, l'un des élèves les plus justement renommés de la savante école de Giessen;

A Tubingues, enfin, M. Nœremberg, l'auteur du charmant appareil de polarisation qui porte son nom.

Ajoutez à tant de noms glorieux ceux de MM. Leez et Jacobi, à Saint-Pétersbourg; d'Amici, à Florence; d'Avogrado, à Turin; de Mateucci, à Pise; de Tortoloni et de Vico, à Rome; de Melloni, à Naples, sur lesquels il m'est permis de compter, et vous aurez le tableau complet de la correspondance scientifique la plus importante et la plus variée qui fut jamais.

Voilà donc nos correspondants : quels seront les matériaux dont il me sera possible de disposer? Ce seront les écrits périodiques quelque peu importants de l'Europe et du monde. Il y a plus, MM. Poggendorff, Liebig, Dingler, etc., etc., m'enverront sous

Digitized by Google

bande, par la poste, avant leur apparition mensuelle, les épreuves des mémoires les plus remarquables par leur originalité et l'importance de leurs conclusions ; de sorte que la *Revue* pourra toujours prendre l'initiative de toutes les publications de quelque intérêt.

Mieux que tout cela, monsieur le directeur, la *Revue scientifique* est parfaitement connue et appréciée en Allemagne, et vous pouvez compter sur de nombreux abonnements nouveaux. Rien par conséquent ne pourra désormais vous arrêter dans les projets d'extension et d'amélioration que vous méditez depuis longtemps.

Je suis, etc.

F. MOIGNO.

Paris, 24 décembre 1845.

A ces correspondants, si célèbres à tant de titres, nous pourrions ajouter, pour la France, une liste de noms tout aussi recommandables ; mais pour ces derniers, ce sont plus que des collaborateurs que nous avons voulu avoir, ce sont des intéressés au succès de notre œuvre ; nos collaborateurs seront donc aussi propriétaires, comme nous, d'un recueil dont ils ont aidé et fait grandir le succès, et dans ce but nous nous sommes, au prix de grands sacrifices, rendu acquéreur exclusif de la propriété de la *Revue scientifique;* nous pouvons, en conséquence, réaliser aujourd'hui un vœu qui nous a été bien des fois manifesté.

Nous avons divisé en quarante parts d'intérêt la propriété du journal la *Revue scientifique*, connue sous notre nom depuis 1840. Chaque part d'intérêt est du prix de 1,000 fr., dont 800 fr. affectés au prix d'acquisition, et 200 fr. pour servir de fonds de réserve. Chaque part donne droit à 5 p. c. d'intérêt par an, et à un partage proportionnel dans les bénéfices du journal. L'acquéreur devient, en outre, un des collaborateurs fondateurs du journal, et à ce titre son nom figure parmi les rédacteurs de la *Revue*. Nous donnerons, du reste, de plus amples renseignements à ceux qui, comme nous et plusieurs déjà de nos abonnés, voudraient se rendre acquéreurs d'une ou plusieurs parts.

Le Directeur de la Revue.

Digitized by Google

REVUE

DES JOURNAUX FRANÇAIS ET ÉTRANGERS,

PAR E. KOPP.

CHIMIE APPLIQUÉE ET TECHNOLOGIE.

Moyen d'utiliser des houilles riches en cendres pour le chauffage des locomotives, par M. Erdmann.

(Journal fur pract. Chemie, 1845, numéro 7 et 8.)

Dans l'exploitation du chemin de fer de Leipsick à Dresde, on n'avait pu utiliser pendant plusieurs années que les cooks de houilles anglaises, qui généralement ne contiennent que peu de cendres. L'emploi des houilles de Planen, près Dresde, avait toujours échoué à cause de la grande quantité de cendres qu'elles laissent pour résidu, et qui, éprouvant une demi-fusion, s'agglomère en masses et engorge les grilles.

En outre, la présence de la pyrite dans ces houilles et du gaz sulfureux qui en provient par la combustion, provoque une destruction assez rapide du métal des foyers et des cylindres générateurs des vapeurs. M. Erdmann essaya de parer à ces inconvénients par l'addition de la chaux; il avait trouvé que les cendres composées principalement de silice, d'alumine et d'oxide de fer, devenaient assez fusibles par une addition de chaux, qui en même temps devait fixer une partie du soufre de la pyrite en donnant naissance à du sulfure et à du sulfate calciques. Depuis plusieurs années, l'exploitation du chemin de fer se fait exclusivement avec des houilles indigènes.

On les mélange, avant leur transformation en cook, avec 2 à 3 p. c. de leur volume d hydrate de chaux sec. Ce cook fournit par la combustion des cendres qui fondent à la chaleur du foyer et tombent sous forme de scories noires à travers la grille pendant la marche du convoi, et dont le reste est retiré aux stations au moyen de crochets en fer. On remarque aussi que l'usure du métal n'est

Digitized by Google

pas plus considérable qu'avec l'emploi des meilleures houilles anglaises.

La proportion de chaux ajoutée est telle, que la composition des cendres se rapproche de celle d'un bisilicate. En effet, l'analyse des scories ramassées sur le sol, soit en gouttes vitreuses noires, soit en longs fils vitreux, a donné les résultats suivants :

		Oxigène.		
Silice,	56,44	29,32		29,32
Alumine,	11,56	5,40	14,13 × 2 =	28,26
Chaux,	12,31	3,51		
Magnésie,	4,43	1,71		
Oxide ferreux,	15,33	3,50		
Acide sulfurique,	0,42			
	100,49			

Ces scories renferment souvent des grains de fonte, et sont attaquées complétement par l'acide chlorhydrique ou par l'eau régale.

Analyses de quelques houilles et lignites de Saxe et de Bohême, par M. Kottig.

(Journ. f. prakt. Chemie, 1845, numéros 7 et 8.)

Ces analyses furent exécutées avec l'appareil de combustion à gaz oxigène de MM. Erdmann et Marchand. Ayant été entreprises dans un but pratique, on ne choisit pas des morceaux très purs, mais on prit la moyenne de tas assez considérables.

1° Lignites de Schonfeld, du district d'Aussig.

Les lignites appartiennent à une bonne qualité de lignites de Bohême, qu'on apporte sur l'Elbe en Saxe et en Prusse.

Elles se distinguent par leur couleur brunâtre foncée et leur plus grande ténacité des autres lignites recueillies entre Tœplitz et Aussig. Leur texture est schisteuse, avec une structure ligneuse assez marquée. Leur cassure transversale présente des zones diverses dont les plus foncées sont à cassure conchoïde, et les plus claires à cassure terreuse.

2° Lignites de Grosspriessen (anthracite).

Cette espèce de carbonide est exploitée au-dessous d'Aussig, sur la rive droite de l'Elbe, où elle se trouve à une hauteur assez considérable au-dessus du niveau du fleuve, en couches de 0m,7 à 1 mètre d'épaisseur. Quoiqu'appartenant encore aux lignites, elle est bien

Digitized by Google

plus dense et plus compacte, d'une couleur noire, d'une cassure conchoïde et très brillante, ce qui la rapproche des anthracites.

Son gisement est plusieurs fois traversé par du phonolithe, à l'action duquel elle doit probablement sa texture particulière.

3° *Houilles* des mines royales de Plauen, provenant de deux galeries et de trois espèces distinctes : 1° houilles de forges ; 2° houilles schisteuses ; 3° houilles calcaires.

Tous les échantillons furent desséchés à 100° dans le vide.

LIGNITES.

	Lignite de Schonfeld.	Anthrac. de Grosspriessen.
Carbone,	64,68	63,56
Hydrogène,	5,31	4,81
Oxigène,	21,36	25,12
Cendres,	8,65	6,51

Substance combustible en 100 *part.*

Carbone,	70,80	68,00
Hydrogène,	5,81	5,14
Oxigène,	23,39	26,86

HOUILLES.

A. *Galerie d'Oppel.*

	H. de forges.	H. schisteuse.	H. calcaire.
Carbone,	74,57	70,95	66,86
Hydrogène,	5,33	5,18	4,81
Oxigène,	12,65	13,55	11,74
Cendres,	7,45	10,32	16,59

Substance combustible en 100 *part.*

Carbone,	80,56	79,11	80,16
Hydrogène,	5,75	5,77	5,77
Oxigène,	13,69	15,12	14,07

B. *Galerie de Dohlner.*

Carbone,	73,36	68,39	58,68
Hydrogène,	5,41	5,06	4,48
Oxigène,	10,92	12,55	9,83
Cendres,	16,31	14,00	27,01

Digitized by Google

Substance combustible en 100 part.

	H. de forges.	H. schisteuse.	H. calcaire.
Carbone,	81,79	79,52	80 39
Hydrogène,	6,03	5,89	6,14
Oxigène,	12,18	14,59	13,47

L'azote qui fut observé dans toutes les combustions ne fut point dosé à cause de sa quantité minime, et se trouve compris dans les nombres qui expriment les proportions d'oxigène.

On remarque que les lignites diffèrent des houilles par une moindre proportion de carbone et une plus forte proportion d'oxigène; la composition des houilles est à peu près constante, et la manière différente dont elles se comportent dans l'application industrielle dépend surtout de leurs proportions de principes terreux.

Le tableau suivant exprime la valeur en combustible de 1 boisseau = 1/2 tonne = 8121 pouces cubes de houille.

Elle avait séjourné pendant trois mois sous des hangars; pour diminuer l'humidité, on l'exposa pendant plusieurs jours à une chaleur de 80 à 90°. Pendant cette dessiccation, la houille se divisait en petits fragments et éprouvait une diminution de volume assez considérable.

LIGNITES.

	Lignite de Schonfeld.	Lignite de Grossprlessen.
	kil.	kil.
Poids de 1 boisseau,	80	90
Eau,	19,0	18,0
Cendres,	5,0	4,5
Carbone,	39,65	45,90
Hydrogène,	3,25	3,45
Oxigène,	13,1	18,15
Somme des matières combustibles,	56	67,50

HOUILLES.

A. *Galerie d'Oppel.*

	H. de forges.	H. schisteuse.	H. calcaire.
	kil.	kil.	kil.
Poids de 1 boisseau,	90	95	100
Eau,	6,75	7,2	7,6

Digitized by Google

	H. de forges.	H. schisteuse.	H. calcaire.
	kil.	kil.	kil.
Cendres,	6,25	9,05	15,3
Carbone,	62,0	62,35	61,85
Hydrogène,	4,4	4,5	4,4
Oxigène,	10,6	11,9	11,85
Somme des matières combustibles,	77,0	78,75	77,10

B. *Galerie de Dohlner.*

Poids de 1 boisseau,	90	95	100
Eau,	6,75	7,2	7,6
Cendres,	8,55	12,25	24,95
Carbone,	61,2	60,1	54,2
Hydrogène,	4,5	4,45	4,15
Oxigène,	9,1	11,0	9,1
Somme des matières combustibles,	74,7	75,55	67,45

On n'analysa que les cendres des lignites de Grosspriessen, qui donnèrent les résultats suivants (l'acide carbonique n'ayant été dosé que par difference, sa quantité devait nécessairement varier suivant le degré de température obtenu par la combustion).

Acide sulfurique,	15,45
Acide carbonique,	13,52
Chaux,	45,60
Oxide ferrique,	20,67
Alumine,	1,23
Potasse,	1,67
Soude,	1,86
	100,00

ou bien :

Sulfate de chaux anhydre,	26,42
Carbonate de chaux,	30,93
Chaux vive,	17,22
Oxide ferrique,	20,67
Alumine,	1,23
Potasse,	1,67
Soude,	1,86
	100,00

Digitized by Google

Les cendres de la lignite de Schonfeld diffèrent essentiellement de celles-ci, en ce qu'elles ne contiennent point d'acide carbonique, mais par contre 35 p. c. de silice.

Sur le cuivrage du fer et du zinc sans l'emploi du cyanure de potassium, par MM. Elsner et Philipp.

(Journ. f. prakt. Chem., 1845, numéro 7 et 8)

Le cuivrage du fer (fonte ou fer doux) se fait avec les préparations suivantes.

1° Chlorure potassique, sel marin, ou même chlorure calcique, avec addition d'ammoniaque.

2° Mélange de sulfate de cuivre, sel marin et ammoniaque libre.

3° Tartrate neutre de potasse, rendu alcalin par de la potasse ou du carbonate de potasse.

Le cuivrage du zinc ne réussit bien qu'avec le tartrate de potasse alcalin.

Une condition essentielle d'une bonne réussite, c'est l'emploi d'un courant électrique extrêmement faible.

Voici la manière dont on opère.

On dissout 1 partie de sel (tartrate de potasse) dans environ 10 à 13 parties d'eau de pluie ; on filtre et on place la solution dans un vase en terre cuite, d'une forme convenable. Au pôle positif d'une faible pile de Daniell, on attache une plaque de cuivre, et au pôle négatif l'objet à cuivre parfaitement décapé et plongeant entièrement dans le liquide. On remarque au bout de peu de temps que la liqueur qui était incolore se colore de plus en plus en bleu ; la plaque de cuivre du pôle positif est peu à peu rongée et dissoute, tandis que l'objet placé au pôle négatif se recouvre d'une couche de cuivre métallique dont la couleur est d'un rouge de brique mat lorsqu'on a fait usage de chlorures alcalins, et d'un rouge mat lorsqu'on a employé le tartrate de potasse.

Lorsqu'un sel basique vert se dépose sur la plaque de cuivre, il faut l'enlever au moyen d'un peu d'ammoniaque caustique pour que le liquide soit toujours en contact avec une surface de cuivre brillante. Il est avantageux d'opérer à la température ordinaire, 15 à 20° centigrades. Un courant trop énergique détermine un dépôt brun sale, très peu adhérent, et qu'il faut enlever lorsqu'il a commencé à se former.

Lorsque le cuivre déposé forme une couche assez épaisse, on sort l'objet cuivré de la liqueur, et on le nettoie en le frottant avec de la

Digitized by Google

sciure de bois. Par l'action de la brosse et du brunissoir, il reçoit un poli brillant qui résiste bien aux influences atmosphériques, pourvu que la couche de cuivre ait une épaisseur suffisante.

Les objets en zinc se cuivrent plus difficilement que ceux en fer, et il faut opérer avec du zinc assez pur. Du zinc dont la surface est tachetée ne se cuivre jamais d'une manière uniforme, et les endroits défectueux se couvrent plus tard de taches blanches résultant de l'oxidation du zinc.

Pour bronzer les objets cuivrés, on les expose pendant quelque temps à une atmosphère très peu chargée d'hydrogène sulfuré, par exemple en les plaçant au-dessus de vases contenant une solution de sulfures alcalins.

On voit que ce procédé rentre dans les conditions générales que réclament les opérations galvanoplastiques et qui sont :

1° Une solution métallique alcaline;

2° Un courant d'une faible intensité.

On obtiendra une solution de cuivre alcaline en mélangeant un sel de cuivre quelconque, sulfate, chlorure, nitrate, acétate, etc., avec une matière organique fixe, telle que sucre, gomme, dextrine, acide malique, acide nitrique, acide tartrique, et en sursaturant ensuite par la potasse et la soude caustique.

Sur une bonne réserve pour la dorure et l'argenture galvanique, par M. Elsner.

(Journ. f. prakt. Chem., 1845, numéro 7 et 8.)

Il arrive très souvent, surtout dans la dorure d'objets en argent, que certaines parties doivent être réservées.

Une bonne réserve doit satisfaire les conditions suivantes : de permettre des dessins très fins, de sécher rapidement, de pouvoir être enlevée facilement, de n'être point attaquée par la solution aurique, et de conserver des bords très nets. M. Elsner préconise, comme remplissant ces conditions, la recette qui suit.

On fond 2 parties d'asphalte avec 1 partie de mastic à une douce chaleur. La masse, bien mélangée et uniforme, est coulée en plaques sur une surface froide. Elle est noire, brillante, très cassante et se conserve bien, enveloppée seulement dans du papier.

Pour s'en servir, on en dissout au bain-marie la quantité voulue de l'essence de térébenthine, de manière à obtenir un liquide de consistance sirupeuse; on l'applique au moyen d'un pinceau très fin sur les endroits qui ne doivent point être dorés.

Digitized by Google

Cette réserve résiste même à une solution bouillante de cyanure auro-potassique lorsqu'elle possède une épaisseur convenable, et on peut après l'opération la faire disparaître au moyen de la brosse, ou la dissoudre dans l'essence de térébenthine.

Observations pratiques sur le daguerréotype, par M. Knorz.

(Ann. de Pogg., 1845, numéro 5.)

Les appareils de daguerréotype, surtout ceux dans lesquels on fait usage de substances accélératrices, doivent jouir des avantages suivants :

1° La chambre obscure doit pouvoir être placée facilement dans une position quelconque, et fixée d'une manière solide.

2° Les plaques doivent se poser d'une manière commode et rapide dans les cadres et dans la chambre.

3° Pendant que la plaque se trouve dans l'appareil sous l'influence de la lumière, on doit pouvoir masquer à tout instant un segment, soit horizontal, soit vertical, ce qui est souvent nécessaire pour les paysages, lorsque le ciel est très éclairé.

4° Enfin il faut pouvoir iodurer et bromer les plaques, hors de la chambre, à l'air libre, sans avoir à craindre l'influence secondaire nuisible de la lumière en posant ou en sortant les plaques de la chambre obscure.

Pour la reproduction d'objets qui se projettent sur un fond également éclairé, on peut beaucoup accélérer l'action en se servant d'une chambre obscure d'une capacité assez petite relativement au champ de l'objectif.

Dans ce cas, les rayons qui ne doivent pas servir directement à la production de l'image peuvent être employés comme rayons continuant et développant l'action déjà commencée.

A cet effet, il est avantageux de se servir d'une chambre obscure cylindrique dont on tapisse les parois avec un papier jaune, non lissé, lequel a la propriété de ne point impressionner par lui-même une plaque iodurée ou bronzée, mais dont les rayons émanés continuent l'action des autres rayons lumineux sur la plaque.

On peut se servir de cette même action pour obtenir les images d'objets très inégalement éclairés ; on ne laisse réagir les rayons lumineux que pendant un temps insuffisant sur la plaque métallique et préparée, et on dirige ensuite la chambre obscure contre un

Digitized by Google

paravent en papier jaune, dont les rayons achèvent de développer l'image primitive d'une manière égale et complète.

1° *Polissage des plaques nouvelles.*

Cette préparation doit surtout être faite avec un soin extrême, lorsqu'on fait usage de substances accélératrices. On se sert des matières suivantes :

1° Huile d'olive acidifiée; 2° alcool à 67 p. c.; 3° coton fin; 4° velours de coton purifié n° 1; 5° velours de coton n° 2 ou mieux velours de soie; 6° tripoli vénitien, rouge d'Angleterre ou os calcinés.

L'huile acide se prépare de la manière suivante : on mélange 5 vol. d'huile d'olive et 1 vol. d'acide nitrique, on remue de temps en temps, et au bout de vingt-quatre heures on ajoute encore 1 vol. d'acide sulfurique. Le tout est placé pendant quelques jours à la lumière solaire; l'huile acquiert peu à peu une couleur jaune-safran et se solidifie; on la sépare ensuite de l'acide non interposé et on lave à l'eau froide. Il n'en faut que très peu pour polir les plaques. A cet effet, on frotte la plaque avec la graisse et du tripoli sec, au moyen du coton; l'excès de graisse est enlevé par du tripoli pur et le coton, et les dernières traces disparaissent en employant l'alcool, le tripoli et le coton. On polit ensuite la plaque en la frottant avec du rouge d'Angleterre ou des os calcinés et de l'alcool avec du coton ou avec le velours n° 1. On achève le polissage en employant le velours n° 2 avec du rouge ou des os et de l'esprit de vin, et finalement avec du velours frais n° 2, soit seul, soit avec du rouge, et en dirigeant le trait dans une direction déterminée; pour ces deux dernières opérations, il faut presser assez fortement sur la plaque.

Le velours n° 1 est préparé de la manière suivante : on fait digérer et bouillir du velours de coton blanc avec une eau pure, légèrement ammoniacale; on exprime entre deux plaques de bois, on lave et on fait bouillir avec de l'eau pure; on exprime de nouveau et on fait enfin sécher le velours ainsi nettoyé. Il faut se garder de le toucher avec les mains aux endroits qui doivent servir au polissage des plaques.

Le velours n° 2 est purifié de la même manière; mais en outre on le fait digérer pendant plusieurs heures dans de l'alcool, on l'exprime ensuite, on le lave à l'eau, et on le fait enfin sécher à l'ombre.

Il est avantageux de dessécher de temps en temps le tripoli, le rouge d'Angleterre et les os calcinés, en les chauffant dans un vase de cuivre bien net et en les broyant ensuite de nouveau.

Digitized by Google

Il n'est point indifférent d'employer pour le dernier poli du rouge ou des os; les images produites sur les plaques préparées avec le os ont, toutes autres circonstances égales, un ton plus blanchâtre que celles préparées avec le rouge. Généralement, l'emploi du rouge est préférable.

Il faut également faire attention à l'influence de la transpiration insensible des mains sur les plaques. M. Knorr a observé sur lui-même que, pendant une certaine période pendant laquelle il se trouvait dans un état maladif, il lui était impossible, malgré tous ses soins, d'obtenir des plaques bien préparées, donnant des images nettes et sans taches, tandis que ses aides, qui suivaient absolument le même procédé, qui travaillaient de la même manière, obtenaient de beaux produits.

2° *Purification des plaques par l'ébullition avec l'eau.*

M. Daguerre a proposé d'enlever la dernière couche de matière organique adhérente aux plaques, après le dernier polissage, en les faisant bouillir avec de l'eau distillée. Cette méthode est très avantageuse pour obtenir un maximum de sensibilité des plaques.

On opère avec le plus de sûreté et de facilité en suivant le procédé que voici : on choisit un vase en laiton ou en cuivre à fond plat, un peu plus large que la plaque, ayant 1 1/2 à 2 centimètres de plus en longueur, et un bord de 2 centimètres de hauteur. Il doit être muni d'un manche en bois pour pouvoir lui donner un mouvement de va-et-vient dans le sens horizontal; après y avoir posé la plaque polie, on la recouvre d'eau distillée à deux tiers de la hauteur du vase, et on chauffe à l'ébullition au moyen d'une lampe à esprit de vin.

On voit une infinité de bulles se former à la surface de la plaque métallique, et s'en détacher en remuant légèrement; le dégagement des bulles ayant cessé, on continue l'ébullition pendant plusieurs secondes, on décante l'eau et on retire la plaque. Après la dessiccation et le refroidissement, l'haleine humide y dénote encore une foule de taches; mais on les fait facilement disparaître en repassant une dernière fois avec le velours n° 2, de l'esprit de vin et du rouge d'Angleterre, et finalement avec le même velours seul.

Cette opération, ainsi qu'un passage en brome bien soigné, est indispensable lorsqu'il s'agit de préparer des plaques pour des recherches scientifiques; on peut, au contraire, très bien s'en passer lorsqu'on veut seulement obtenir des images ordinaires.

Digitized by Google

3° *Polissage de plaques déjà employées.*

Des plaques qui ont déjà subi l'influence des vapeurs mercurielles peuvent être polies directement par l'esprit de vin : cependant il est toujours préférable de les traiter comme des plaques n'ayant encore jamais servi, pour être bien certain d'avoir enlevé tout le mercure ; pour ne point trop les attaquer, on mélange la graisse acidifiée avec le rouge, au lieu de tripoli.

Les plaques ayant passé à la solution d'or doivent être frottées d'abord avec une eau régale formée de 1 acide nitrique, 1 acide hydrochlorique, 40 à 50 p. d'eau distillée, combinée avec le tripoli et le coton, puis on les traite comme des plaques nouvelles. On peut se dispenser de l'emploi de la graisse acide.

4° *Ioduration.*

Le meilleur appareil est celui de Séguier, qui consiste en une boîte en bois dont le fond est saupoudré d'iode sec ; le métalloïde est recouvert d'un coussinet en coton et puis d'une feuille de carton. Les vapeurs d'iode se transmettent à travers le carton sur la plaque. L'iode étant à la longue absorbé en réagissant sur la substance du carton, il est nécessaire d'en ajouter de temps en temps et de verser au fond de la boîte une solution éthérée concentrée d'iode ; on ferme l'appareil pendant quelques minutes et on l'ouvre ensuite pendant une demi-heure.

On sait que par l'action de l'iode les plaques se colorent successivement en jaune d'or, en orange, en rouge, etc. Pour les plaques qui ont été préparées d'après le procédé indiqué, la couleur orange est la plus avantageuse lorsqu'elles doivent subir ensuite l'action du brome ; quelquefois on trouve des plaques qui ne présentent point cette succession de teintes, mais qui se colorent d'abord en gris, qui passe ensuite rapidement au gris rouge. De pareilles plaques ne produisent jamais de bonnes images ; quelquefois on parvient à les améliorer en les usant fortement par le polissage, mais la plupart du temps il faut les rejeter.

5° *Substances accélératrices.*

Les plus grandes difficultés dans les applications de la photographie se rencontrent dans l'emploi des substances accélératrices. M. Knorr les a successivement passées en revue ; il rejette l'emploi

Digitized by Google

du chlore et de l'acide chloreux, qui ne présentent point d'avantages marqués.

Pour l'emploi du brome, la méthode de M. Fizeau est celle qui donne les plus beaux résultats. On prépare d'abord une eau de brome saturée qu'on étend ensuite de 40 à 60 parties d'eau distillée. Cette dernière quantité varie suivant les appareils. On cherche généralement à obtenir pour une certaine température de l'appareil à bromer et de l'eau (qu'on tâche ensuite de maintenir constante), une moyenne telle qu'il faille à peu près une minute d'exposition des plaques aux vapeurs de brome pour arriver au maximum de sensibilité.

On peut admettre que le temps est en raison inverse du carré de la force de la solution de brome, c'est-à-dire que pour une solution d'une concentration double, on n'ait besoin que du quart du temps primitif. Le meilleur appareil consiste en un vase de porcelaine à fond plat, profond d'au moins 8 à 9 centimètres pour des quarts de plaque, et dont les parois doivent être éloignées de 3 centimètres des bords de la plaque.

Au milieu de ce vase, on place une terrine ronde et plate d'un diamètre de 8 centimètres, et dans laquelle on verse à peu près 30 grammes de solution de brome. Le vase en porcelaine est lui-même placé dans un réservoir contenant de l'eau d'une température constante. (L'eau d'un puits voisin est très commode à cet usage, sa température n'éprouvant que peu de variations.)

On peut bromer successivement plusieurs plaques avec la même eau de brome, en donnant à chacune d'elles plusieurs minutes de plus : cependant il est préférable de renouveler l'eau bromée pour chaque plaque. Le réservoir doit rester constamment ouvert, et en outre il faut le laver souvent pour éloigner tout le brome qui se serait condensé sur ses parois.

Lorsqu'on se sert d'une chambre obscure pour laquelle les plaques sont fixées sur une planchette plus grande, il faut nettoyer avec soin cette dernière avec de l'alcool, avant chaque exposition, ou mieux encore on recouvre les parties qui débordent les plaques de feuilles d'étain qu'on nettoie chaque fois avec un peu de coton sec.

Quelquefois les parois en bois de la chambre obscure absorbent des vapeurs de brome qui réagissent ensuite d'une manière nuisible sur les plaques; lorsqu'on s'aperçoit d'un pareil effet, il faut y verser quelques gouttes d'ammoniaque liquide, fermer l'appareil pendant quelque temps, et le laisser ensuite constamment ouvert.

Pour obtenir constamment une solution bromée de même effet, il

Digitized by Google

est avantageux, ainsi que l'a déjà indiqué M. Fizeau, de se diriger d'après la coloration plus ou moins intense de la liqueur. A cet effet, on choisit deux flacons carrés en cristal, tout-à-fait semblables, à parois bien parallèles et également distants. On recouvre de papier blanc l'une des faces.

L'un des flacons est rempli de la liqueur normale, l'autre est presque rempli d'eau pure. On ajoute à cette dernière de l'eau saturée de brome, jusqu'à ce que le papier situé à la partie postérieure du vase et vu à travers la couche de liquide ait absolument la même coloration que le papier du flacon contenant la liqueur bromée normale. Il est évident que l'égalité d'épaisseur des deux couches de liquide est une condition tout-à-fait indispensable pour avoir des résultats exacts. On peut substituer à la liqueur normale, qui, surtout dans des vases incolores et laissant passer la lumière, s'altère très facilement, de l'eau pure, en ayant soin de coller sur la paroi postérieure du flacon, au lieu de papier blanc, un papier coloré en jaune, présentant à l'œil la même nuance.

D'après le procédé ordinaire, on expose les plaques d'abord aux vapeurs d'iode, puis à celles de brome. Mais on n'atteint point ainsi le maximum de sensibilité; il faut pour cela un double passage au brome, surtout pour les plaques bouillies. Lorsque le temps nécessaire pour la simple exposition aux vapeurs de brome ne dépasse pas quarante à quarante-cinq secondes, la double exposition exige un temps une fois et demie plus long.

Il est indifférent de bromer pendant vingt secondes avant l'ioduration, et ensuite pendant quarante secondes après l'ioduration, ou de mettre trente secondes au passage en brome, avant et après l'action de l'iode.

L'observation exacte de toutes ces précautions n'offre quelque garantie de succès que pour des plaques neuves ou au moins qui n'ont point été dorées; les plaques qui ont été traitées par la liqueur d'or de M. Fizeau sont tout-à-fait incertaines; mais si les images réussissent, elles sont généralement plus belles que celles obtenues sur des plaques qui n'avaient pas encore été dorées. En effet, par la dorure, la couche d'argent est altérée jusqu'à une certaine profondeur, mais qui est très variable; il est donc impossible d'apprécier l'état de la couche métallique auquel on est arrivé par l'action du polissage.

M. Daguerre pense qu'une plaque peut être exposée d'autant plus longtemps à l'action du brome sans offrir de voile de brome qu'elle a été plus souvent dorée.

Les expériences de M. Knorr ne s'accordent pas sous ce rapport

Digitized by Google

avec celles de M. Daguerre. Il a seulement observé qu'une plaque ayant été dorée antérieurement est plus insensible qu'une plaque neuve, à préparation égale, et qu'elle exige un passage au brome plus prolongé pour acquérir le même degré de sensibilité.

D'après M. Knorr, l'emploi des combinaisons sèches du brome avec l'iode procure les meilleurs résultats.

On commence par combiner les deux substances en versant de l'iode bien pulvérisé dans du brome jusqu'à ce que ce dernier soit solidifié.

Ce bromure d'iode est dissous jusqu'à saturation dans l'éther.

On en verse une petite quantité dans un vase en verre cylindrique qu'on peut fermer par une plaque usée à l'émeri. Ce vase doit avoir au moins 8 à 10 centimètres de hauteur, et est rempli aux trois quarts de coton ; les parois extérieures sont recouvertes de papier noir pour intercepter la lumière. L'appareil a été fermé pendant au moins une demi-heure pour obtenir une distribution très égale des vapeurs de bromure d'iode. On enlève ensuite la plaque, on attend pendant quelques minutes pour que les premières vapeurs trop fortes puissent se dissiper, et on remplace ensuite la plaque de verre par un couvercle en bois, auquel se trouve fixée la plaque métallique avec son cadre.

On a soin de tourner constamment le couvercle pour obtenir un effet bien égal et régulier. Lorsque le bromure d'iode contient trop de brome, les plaques doivent d'abord être iodurées avant de les exposer aux vapeurs de bromure, parce que le brome se volatilise en plus grande quantité que l'iode; lorsqu'au contraire le bromure d'iode est avec excès d'iode, il est inutile d'iodurer d'abord les plaques ; on les expose immédiatement aux vapeurs de bromure d'iode jusqu'à production de la teinte rouge. Il faut renouveler le bromure d'iode de cet appareil au moins tous les trois jours; de même il est important de ne préparer que de petites quantités de solution éthérée, et de l'employer immédiatement à cause de l'action décomposable du brome et de l'iode sur l'éther, qui, à la longue, donne naissance aux acides bromhydrique et hydriodique qui exercent une action nuisible sur les opérations photographiques.

Les solutions aqueuses de brome et de bromure d'iode ne doivent pas être préparées en trop grande quantité, précisément à cause de l'action qui s'établit peu à peu, et surtout sous l'influence de la lumière, entre ces deux corps et les éléments de l'eau, et qui donne naissance aux acides hydrobromique et hydriodique.

Si l'on veut opérer avec une solution aqueuse de bromure d'iode,

Digitized by Google

le meilleur procédé consiste à mettre en contact une eau de brome saturée avec de l'iode en excès. Au bout de vingt-quatre heures, on décante le liquide et on ajoute du brome en excès, dont une partie tombe au fond du vase sans se dissoudre. On emploie ensuite la solution en l'étendant convenablement; la solution dont la couleur est jaune-citron semble être la plus avantageuse. Les plaques sont d'abord iodurées jusqu'à la teinte jaune d'or; on les expose ensuite au bromure d'iode, de manière à faire passer cette teinte au rouge. M. Knorr résume en ces mots son opinion sur les substances accélératrices : l'eau de brome employée avec précaution est le moyen le plus sûr pour obtenir des résultats constants; le bromure d'iode au minimum, employé en se dirigeant d'après la coloration, donne les plus belles épreuves, mais est moins sensible; la solution aqueuse de perbromure d'iode, employée suivant le degré de coloration produite, est la substance qui rend les plaques les plus sensibles; mais les résultats sont moins beaux que ceux obtenus par les méthodes précédentes.

6° *Exposition des plaques dans la chambre obscure.*

On ne peut malheureusement donner aucune règle satisfaisante sur le temps pendant lequel les plaques doivent être exposées à la lumière pour obtenir une image parfaite; il faut pour cela une grande expérience pratique, qui cependant se trouve assez souvent en défaut. M. Knorr a remarqué que pendant les temps orageux, et même quelque temps auparavant, les plaques sont bien moins sensibles qu'elles ne le sont ordinairement, quelle que soit d'ailleurs la vivacité de la lumière.

7° *Appareil à mercure.*

Le mercure liquide et pur est préférable à l'amalgame de M. Soleil; on se garantit facilement contre la projection de gouttelettes de ce métal, en le couvrant d'un châssis garni de gaze, sur laquelle on étend même une couche de coton. De temps en temps, il faut enlever la pellicule qui se forme à la surface du mercure.

Si les parois de l'appareil, à la suite de l'absorption de la vapeur de brome, exerçaient une action nuisible sur les plaques, on remédierait facilement à cet inconvénient au moyen de quelques gouttes d'ammoniaque liquide, et par l'exposition de l'appareil à l'air libre.

Digitized by Google

8° *Lavage avec l'hyposulfite de soude.*

Cette opération est importante lorsqu'on veut dorer les épreuves avec la liqueur d'or de Fizeau ; car, pour obtenir une image pure, il faut que l'hyposulfite sodique attaque la couche sensible dans toute son étendue et aussi uniformément que possible. Pour atteindre ce but, il est avantageux de mouiller d'abord les plaques avec de l'eau pure, et de les plonger de telle manière dans la solution saline, qu'elles en soient immédiatement recouvertes ; on les agite ensuite dans la liqueur jusqu'à ce que l'effet total soit produit.

Lorsque la plaque se purifie inégalement, de manière à présenter des taches, où la couche sensible adhère plus longtemps qu'ailleurs, on obtient rarement par la dorure une image pure. Ces taches reparaissent ordinairement dans cette opération.

Quelquefois on parvient à les faire disparaître en promenant au-dessous d'elles la lampe à la manière d'un pinceau, dès qu'elles commencent à apparaître.

Avant d'employer la liqueur d'or, il faut laver soigneusement les plaques avec l'eau distillée pour enlever toute la soude.

Lorsqu'on emploie, au lieu d'hyposulfite de soude, une solution de sel marin et l'action galvanique, en promenant une baguette de zinc sur les bords et en plusieurs points de la plaque, il ne faut pas même essayer la dorure, qui présente alors ordinairement des taches ondulées et une teinte grise.

9° *Dorure des plaques.*

La méthode de dorure de M. Fizeau présente non seulement l'avantage de fixer les épreuves, mais encore celui d'en rehausser la beauté.

Mais c'est aussi l'opération dans laquelle on altère souvent des images qui avaient parfaitement réussi sous tous les autres rapports.

La dorure froide ne possède ni les avantages ni les inconvénients de la dorure de M. Fizeau. Cependant il arrive quelquefois que des épreuves qui, au commencement, avaient paru pures et belles, se couvrent, avec le temps, de taches et prennent une teinte noirâtre.

Ces taches semblent provenir d'un polissage ou d'une ioduration imparfaite lorsqu'elles ne se répètent point sur la même plaque.

Mais quelquefois la cause en est inhérente aux plaques mêmes,

Digitized by Google

puisque les taches se reproduisent constamment aux mêmes places, quelque soin qu'on ait apporté à la préparation des plaques.

Dans la dorure à chaud, on obtient quelquefois des taches grises, qui peuvent provenir des causes suivantes :

1° De ce qu'une nouvelle plaque n'a pas été nettoyée avec assez de soin ;

2° De ce que, sur une plaque qui avait déjà été exposée aux vapeurs mercurielles, tout le mercure n'avait pas été enlevé par la préparation ;

3° De ce que toute la couche sensible n'avait pas été complétement enlevée par le lavage à l'hyposulfite sodique ;

4° De ce que les dernières traces de ce sel n'avaient pas été éloignées par un lavage soigné des plaques avec l'eau distillée ;

5° De l'altération de la liqueur aurifère.

La solution d'or réussit toujours en suivant exactement le procédé de M. Fizeau, mais elle s'altère assez facilement. On voit s'y former des flocons blanchâtres qui occasionnent des taches blanches.

Pour améliorer une pareille solution, on la filtre en y ajoutant une certaine quantité de chlorure d'or dissous dans 500 parties d'eau.

On peut en ajouter jusqu'à ce que la liqueur commence à prendre une très légère teinte jaune. Un petit excès de chlorure d'or n'est point nuisible, et communique tout au plus aux images un léger ton doré qui n'est point désagréable. Il est bon de laver les plaques avec de l'eau bouillante.

10° *Moyens d'augmenter l'épaisseur de la couche sensible.*

Un des grands défauts des images obtenues d'après les procédés précédents, c'est leur peu de plasticité et de ton, que M. Daguerre attribue avec raison à l'épaisseur excessivement petite de la couche sensible.

Pour remédier à cet inconvénient, on a proposé différents moyens, tels que :

1° La dorure préalable des plaques ; 2° l'emploi des huiles essentielles ; 3° l'usage des solutions métalliques, sur lesquelles M. Daguerre a attiré surtout l'attention. Les deux premiers moyens sont trop incertains et présentent trop de difficultés pour être généralement employés.

M. Daguerre emploie pour la préparation des plaques les trois métaux suivants : le mercure, l'or et le platine, et considère leur réunion comme indispensable pour obtenir un bon résultat.

Digitized by Google

Quant au rôle que jouent ces métaux dans l'action photographique, l'opinion de M. Daguerre diffère de celle de M. Knorr. Ce dernier pense que l'or est, après l'argent, le métal le plus important ; le platine sert à détruire les colorations secondaires produites par l'or, et le mercure agit par amalgamation. Comme, en général, l'emploi du mercure sur les plaques avant l'ioduration se montre plutôt nuisible que favorable à la photographie, celle-ci gagnerait beaucoup si l'on trouvait un autre métal qui pût remplacer le mercure.

Supposons une plaque préparée de telle manière qu'il n'y ait plus qu'à la passer au velours avec alcool et rouge, et puis au velours seul, pour en achever la préparation. Lorsqu'on polit une pareille plaque avec un mélange de solutions aqueuses étendues de chlorure mercurique (sublimé corrosif) et de chlorure d'or, on peut obtenir les colorations les plus variées des images en modifiant presque insensiblement les proportions de ces deux liqueurs.

Il arrive quelquefois accidentellement que les épreuves photographiques reproduisent jusqu'à un certain point les couleurs naturelles du modèle.

Ainsi, M. Knorr obtint l'image d'un édifice avec un ciel bleu clair, une coupole grise-verdâtre, des colonnes blanches et des murailles jaunes. Toutes ces couleurs correspondaient à celles de la nature, mais le jaune seul avait une intensité égale à celle de l'objet.

M. Knorr s'assura que la cause de cette coloration, sur laquelle les couleurs naturelles du corps avaient certainement quelque influence, provenait cependant principalement de l'intensité de la lumière réfléchie. En effet, les teintes changeaient en variant l'inclinaison, de manière que les objets blancs ombrés passaient au rougeâtre et même à l'orange. Par l'addition successive d'une solution étendue de chlorure de platine, on parvient à éteindre ces couleurs, de manière qu'on n'aperçoit plus qu'une teinte légère rouge cerise, en examinant l'image sous une très forte inclinaison. Trop de platine donne aux épreuves un ton gris.

On dissout, d'après M. Daguerre :

1° Une partie de salicine dans 1400 p. d'eau ; 2° 1 partie de chlorure d'or dans 500 p. d'eau ; 3° 1 partie de chlorure de platine dans 4000 p. d'eau.

On prend ensuite 1 partie de n° 1, 10 p. de n° 2 et 4 p. de n° 3.

Ces 15 parties sont étendues de leur volume d'eau, et même du double de leur volume ; mais dans ce dernier, il faut repasser les plaques au moins trois fois avec cette solution étendue.

La liqueur doit être abritée contre la lumière solaire, qui lui

Digitized by Google

donne peu à peu une teinte violette ; elle doit, dans tous les cas, être assez étendue pour ne point attaquer visiblement les plaques.

On polit une plaque préparée, comme il a été indiqué deux ou trois fois, avec la solution citée, du rouge et du coton ; vers la fin, le coton ne doit toucher que très légèrement la surface polie des plaques.

On les repasse ensuite légèrement avec de l'esprit de vin, du rouge et le velours n° 2, pour égaliser, puis avec le velours sec n° 2; pour enlever tout le rouge. Les plaques sont ensuite iodurées jusqu'au rouge violet ; on les expose un peu plus longtemps aux vapeurs de l'eau de brome, à cause de l'épaisseur plus considérable de la couche sensible. Enfin, les épreuves reçoivent leur dernier perfectionnement par la dorure de M. Fizeau.

La méthode suivante produit des résultats encore plus avantageux.

On étend 1 vol. d'une solution saturée de cyanure de mercure de 2 vol. d'eau, on ajoute 2 vol. à 2 vol. et demi d'une solution limpide de chlorure d'or dans l'hyposulfite de soude, telle qu'on l'emploie d'après M. Fizeau pour la dorure ; enfin on les mélange en agitant fortement avec 2 vol. à 2 vol. et demi de la solution étendue de chlorure de platine.

Cette liqueur composée doit rester limpide : cependant il est bon de n'en préparer que de petites quantités à la fois, parce que, exposée à la lumière, elle laisse déposer au bout de quelques jours un précipité gris. On polit la plaque préparée comme précédemment avec du coton, du rouge et la liqueur, et l'on a soin d'enlever le rouge avec une seconde balle de coton, avant que la plaque ne soit desséchée; on frotte de nouveau bien également avec le premier coton, puis on enlève avec le second, et on renouvelle l'opération pour la troisième fois. On conserve les deux balles de coton, parce que celles qui ont déjà servi plusieurs fois produisent de meilleurs effets.

L'opération doit être faite très également et avec beaucoup de légèreté. On repasse ensuite la plaque légèrement avec alcool, rouge et velours n° 2, et enfin avec velours sec n° 2. La plaque ainsi préparée est iodurée au rouge. On peut même encore se servir des plaques qui ont passé en rouge bleuâtre. Lorsqu'on se sert de la solution de bromure d'iode dans l'éther qui produit les meilleures épreuves, on observe, dans toutes, les précautions qui ont été indiquées plus haut.

Les plaques ainsi préparées avec la solution des cyanures sont

Digitized by Google

peu moins sensibles que celles préparées avec les solutions chlorurées.

Cependant M. Knorr obtint, au moyen d'un bon passage au brome, et en employant le bromure d'iode sec, de très belles expériences en quinze secondes, même dans les journées d'automne les plus brumeuses; sa non-réussite étant ordinairement due à une exposition trop prolongée dans la chambre obscure.

Une lumière trop vive semble volatiliser l'amalgame sensible sur les endroits où elle réagit pendant un temps trop long.

Les épreuves soumises à l'action des vapeurs mercurielles ne semblent nullement promettre une bonne réussite. Evidemment l'empreinte existe sous la surface de l'iode dans la profondeur de l'amalgame, et paraît par conséquent voilée; par le lavage avec l'hyposulfite de soude, l'image devient plus claire, mais ce n'est qu'après la dorure qu'elle apparaît dans toute sa beauté.

Une épreuve bien réussie, riche en ton et en corps, se détache alors parfaitement du fond et présente une vigueur et une netteté remarquables. Les plus belles épreuves ont été obtenues par un ciel couvert.

Les photographes ne sont point d'accord sur la question de savoir si l'humidité de l'atmosphère est avantageuse ou préjudiciable aux opérations du daguerréotype. Il résulte des expériences de M. Knorr :

1° Qu'une couche sensible sèche sur la plaque donne des épreuves plus belles et plus pures qu'une couche humide;

2° Que les vapeurs d'eau de l'air, tant qu'elles ne se condensent point sur la plaque avant l'exposition à la lumière, ne sont point nuisibles aux procédés photographiques; un air humide et une température peu élevée sont plutôt avantageux que pernicieux;

3° Une condensation, même assez forte, d'humidité sur les plaques qui sortent de la chambre obscure, et qui n'ont point encore été exposées aux vapeurs mercurielles, n'exerce point d'influence marquée sur l'épreuve.

M. Knorr a réussi facilement à daguerréotyper l'orbite de la lune (pleine lune et quartiers), en employant soit un objectif double, soit un objectif simple.

Les empreintes obtenues avec l'objectif double avaient exactement la largeur de l'image de la lune sur le verre dépoli et des bords très nets; dans les quartiers, le commencement et la fin de la trace lumineuse avaient la forme correspondante aux phases de la lune, ce qui prouve que la lumière de ce satellite agit presque instantanément sur la couche sensible.

Digitized by Google

On remarque constamment dans l'image de l'orbite de la lune une raie obscure parallèle aux bords, qui correspondait (autant que la petitesse de l'image permettait d'évaluer) à la zone lunaire entre 6° sud et 20° nord de latitude; cette zone est par conséquent celle qui agit le plus faiblement sous le rapport photographique. Ces expériences mériteraient d'être répétées avec de grands objectifs, dont l'aberration de sphéricité serait corrigée le plus complétement possible.

De même, favorisé par un ciel bien pur, M. Knorr a daguerréotypé l'éclipse totale de lune du 1er juin (20 mai d'après le calendrier russe) 1844, depuis le commencement de l'éclipse jusqu'à la disparition de toute lumière.

L'image de l'orbite lunaire y ressemble à une dent d'éléphant légèrement courbée; on y remarque également la raie sombre, et on aperçoit non seulement la dimension successive du diamètre de la lune, mais encore l'affaiblissement de l'impression lumineuse, de manière que la pointe légèrement émoussée ne se reconnaît plus que difficilement.

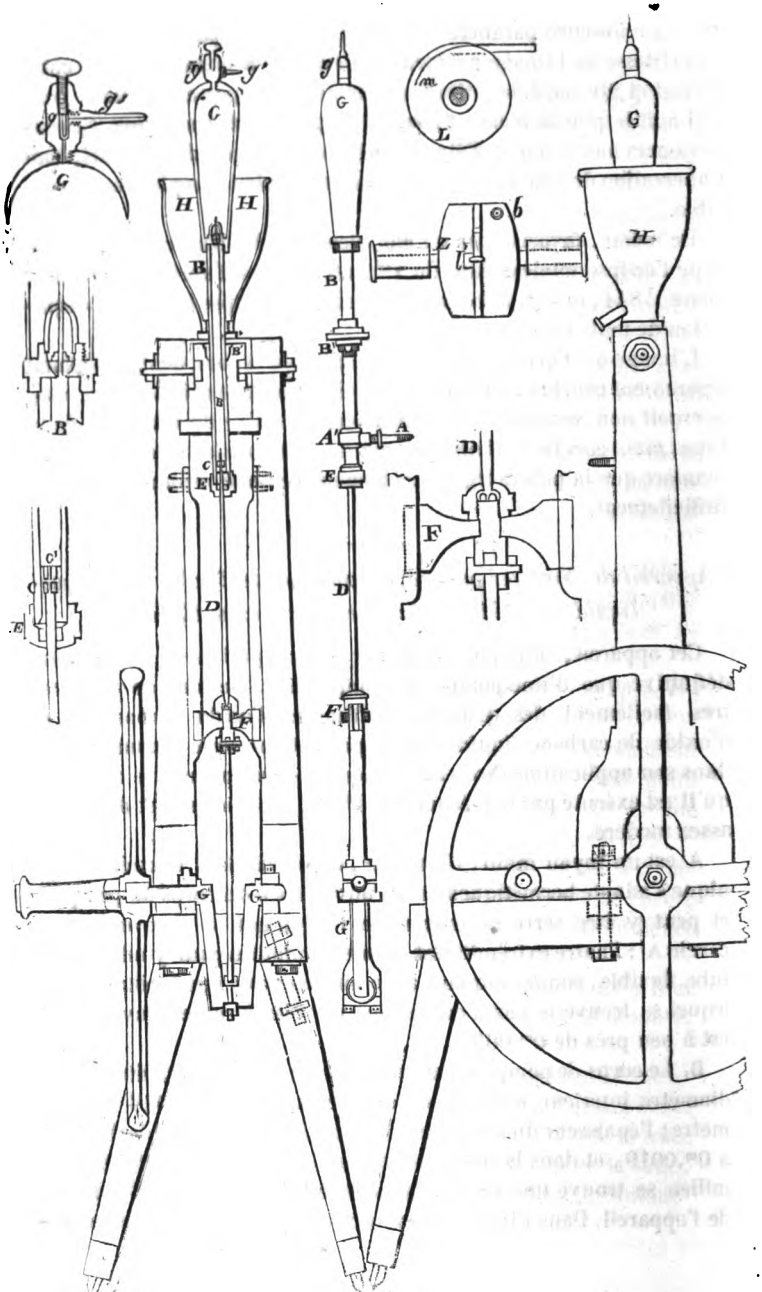
Appareil de Natterer pour la préparation de l'acide carbonique liquide et solide, et du protoxide d'azote liquide.

Cet appareil, entièrement simple, parce qu'il ne se compose en définitive que d'une pompe de compression, permet de préparer très facilement des quantités suffisantes d'acide carbonique et d'oxide de carbone liquide, et ne présente presque aucun danger dans son application. Nous en donnons la description et le dessin tel qu'il est exécuté par le mécanicien Prafft, de Vienne, et à un prix assez modéré.

A est un tuyau muni, d'un côté, d'une vis dont l'extrémité conique s'adapte hermétiquement à l'ouverture *b* du corps de pompe B et peut y être serré au moyen de l'écrou qui se trouve dans le cercle A'; l'autre extrémité est munie d'entailles pour y adapter un tube flexible, communiquant avec un réservoir (gazomètre), dans lequel se trouve le gaz à comprimer; le diamètre de l'ouverture A est à peu près de 0m,005.

B. Le corps de pompe est un tube en fer, long de 0m,540, dont le diamètre intérieur, exactement calibré et poli, a 0m,014 de diamètre; l'épaisseur du métal dans la moitié inférieure est de 0m,0017 à 0m,0019, et dans la moitié supérieure de 0m,0022 à 0m,0024; au milieu se trouve une vis par laquelle le tube est fixé en B' au reste de l'appareil. Dans l'intérieur du corps de pompe se trouve le pis-

Digitized by Google



Digitized by Google

ton C, composé d'un bourrelet de cuir de Russie fixé entre la plaque C et la matrice C'. E est une boîte à étoupe destinée à empêcher l'introduction pendant la marche du piston

La tige du piston doit donc être exactement cylindrique et très bien polie. La rotation du levier coudé GG', dont le mouvement est transformé par le traineau F en mouvement rectiligne, produit l'ascension et la descente du piston, de telle manière qu'au point le plus élevé il touche l'extrémité supérieure du corps de pompe, et qu'au point le plus bas il reste encore à 0m,027 de distance de la boîte à étoupe.

G est un réservoir en fer battu, muni à la partie inférieure d'une soupape qui s'ouvre à l'intérieur et à la partie supérieure d'un robinet; il a 0m,320 de hauteur; son grand diamètre = 0m,108, son petit diamètre = 0m,054. L'épaisseur de la tôle = 0m,0045 à 0m,0067. La soupape est sphérique et se compose de rondelles d'excellent cuir; le robinet *g* se compose d'une pièce solidement vissée dans le réservoir, et contient une vis terminée à la partie inférieure d'un cône qui bouche très exactement l'ouverture à laquelle il s'adapte. Le petit tuyau *g'* sert à laisser échapper l'air; son diamètre est celui d'un crin de cheval; l'extrémité extérieure de *g'* s'adapte à l'ouverture *l* qui se trouve dans le vase L.

L est un vase de laiton mince formé de 2 parties hémisphériques qu'on ajuste et qui sont retenues par deux rainures *l'*; au fond, il est percé de très petits trous.

M est un ressort contre lequel s'élance le gaz, et qui sert à amortir la pression sur les parois.

H est un manchon en cuivre dans lequel on met l'eau ou la glace qui doit refroidir le réservoir et la partie supérieure du corps de pompe.

Manière de se servir de l'appareil. — Préparation de l'acide carbonique solide.

La pompe de compression étant montée, on adapte le tube en caoutchouc au tuyau aspirateur, et on le fixe bien solidement au moyen d'une bande de caoutchouc. L'autre extrémité du tube flexible est attachée à un tube dessiccateur contenant du chlorure calcique; ce dernier communique d'une manière exacte avec le gazomètre rempli d'acide carbonique. Ce dernier peut être alimenté continuellement par un appareil fournissant de l'acide carbonique, par décomposition de carbonate de soude ou de carbonate de chaux au moyen d'un acide.

Digitized by Google

Comme on ne peut pas comprimer continuellement le gaz, à cause de l'échauffement de la tige du piston par le frottement dans la boîte à étoupe, on emploie avantageusement ce temps de repos pour remplir de nouveau le gazomètre. Il est nécessaire que le gaz du gazomètre soit constamment soumis à une légère pression, pour qu'en cas d'une fuite des tubes de communication, il y ait plutôt une perte de gaz, que de s'exposer à comprimer de l'air atmosphérique dans le réservoir.

Les tubes étant bien ajustés, on visse fortement le réservoir ou récipient en fer sur le corps de pompe, après en avoir exactement déterminé le poids, et on remplit le manchon en cuivre d'eau froide ou de glace. On tourne vingt à trente fois, et on laisse échapper le gaz par le robinet supérieur, pour chasser l'air atmosphérique. On ferme le robinet, et on comprime de nouveau pendant une heure à une heure et demie, en s'arrêtant lorsque le frottement a occasionné un trop grand développement de chaleur.

Si, pendant la compression, on s'aperçoit d'un affaiblissement du bruit qu'occasionne la soupape pendant l'entrée de l'acide carbonique, c'est un signe que le cuir du piston ne ferme point exactement. On laisse alors écouler l'eau du manchon en cuivre, on dévisse le récipient, et on introduit 8 à 10 gouttes d'huile limpide dans le corps de pompe. On visse ensuite de nouveau le récipient, et on force l'huile, en faisant monter le piston, d'entrer dans le récipient. Par là, on obtient une fermeture plus hermétique du piston et de la soupape du récipient.

On répète cette opération dès qu'on a introduit 60 à 80 litres de gaz; on pèse en même temps le récipient. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait introduit 450 gr. d'acide carbonique. Les deux tiers du récipient sont alors remplis d'acide carbonique liquide, ce qu'on reconnaît en ouvrant très légèrement le robinet, de manière à entendre le bruit du gaz qui s'échappe; on incline ensuite le vase jusqu'à ce que le bruit change de nature, ce qui indique que le niveau du liquide a atteint l'ouverture du robinet, et que celui-ci fournit maintenant de l'acide carbonique liquide.

On peut même introduire 30 à 40 gr. en plus d'acide carbonique, mais alors il faut éviter de porter le récipient dans un endroit plus chaud, à cause de la dilatation très considérable de l'acide carbonique liquide par une légère élévation de température.

Le récipient ainsi rempli peut être conservé pendant des mois entiers sans qu'on ait à craindre que le métal soit attaqué, l'intérieur étant entièrement recouvert de cuivre, et le fer lui-même n'étant nullement corrodé par cet acide.

Digitized by Google

Préparation de l'acide carbonique solide.

Pour transformer l'acide carbonique liquide en acide carbonique solide, on refroidit d'abord le récipient autant que possible au moyen d'un mélange réfrigérant. On le renverse ensuite de manière que le robinet se trouve à la partie inférieure, et on y adapte le vase en laiton ; celui-ci est tenu aux deux manches par une personne, de manière que le tuyau de dégagement et les deux manches se trouvent dans une position horizontale, tandis qu'une autre personne ouvre le robinet en tournant la vis, et laisse échapper le liquide pendant quatre à cinq secondes. Si l'on prolongeait trop longtemps le jet liquide, une partie de l'acide carbonique solide serait projetée mécaniquement. L'acide carbonique solide est placé dans un vase à minces parois et mélangé avec dix à vingt gouttes d'éther lorsqu'on veut l'employer comme mélange réfrigérant. Le thermomètre ne doit point avoir une boule trop forte pour ne point exiger trop d'acide carbonique solide, et de même l'échelle ne doit point aller jusqu'à la boule, qu'il faut submerger entièrement dans le mélange.

Pour faire congeler le mercure, il ne faut pas employer toute la masse, mais seulement 50 à 80 grammes, qu'on ajoute à diverses reprises et dont on couvre entièrement la surface du mélange réfrigérant ; vers la fin, lorsque tout le métal s'est solidifié, on la retourne pour bien refroidir la partie inférieure, afin qu'il conserve plus longtemps l'état solide.

Lorsqu'après avoir préparé cinq ou six fois l'acide carbonique solide on entend un bruit différent du premier, c'est un indice que tout l'acide carbonique liquide a été employé, et que c'est du gaz carbonique très comprimé qui s'échappe. On ferme immédiatement le robinet, on pèse le récipient, et on y comprime de nouveau du gaz pour obtenir l'acide carbonique solide.

Le gaz carbonique comprimé qui reste dans le récipient pèse ordinairement de 80 à 90 grammes.

Le récipient ayant été rempli dix à douze fois, il est prudent de laisser dégager tout l'acide carbonique, de dévisser la soupape et de nettoyer le tout de l'huile ; il faut user de cette même précaution lorsque l'appareil doit reposer pendant longtemps sans servir, l'huile pouvant sans cela attaquer le cuivre. Il faut aussi de temps en temps visiter la boîte à étoupe, et s'assurer de sa fermeture exacte ; dans le cas contraire, on renouvellerait les disques de cuir et l'étoupe.

Digitized by Google

Une racine pesant	180 gr.	contenait	11,4 p. c.	de sucre.
—	400	—	9,43	—
—	700	—	9,55	—
—	400	—	7,43	—

La betterave plate et jaune de Russie donna pour :

Une racine pesant	500 gr.	—	5,86 p. c.	de sucre.
—	1,200	—	5,10	—

Il en résulte que la betterave de Sibérie contient bien moins de sucre que celle de Silésie, dans le rapport de 2 à 3.

Sur le sucre des eucalyptus, par Mudie.

(Beuhner., Repert. f. pharm., t. XLV, p. 141.)

Plusieurs espèces d'eucalyptus de la terre de Van-Diémen sécrètent une grande quantité de sucre ou de manne qui paraît être une sécrétion naturelle de la plante et non le résultat de piqûres d'insectes. Ce sucre se présente en gouttes ou en lames transparentes, molles, jaunâtres, opaques, formant de petites masses arrondies peu cohérentes et d'une saveur moins sucrée que le sucre de canne et la manne ordinaire.

L'éther en extrait une petite quantité de cire ; l'alcool laisse un peu de gomme pour résidu, et le sucre dissout le tout.

La solution aqueuse cristallise lorsqu'on l'évapore en très petits prismes rayonnés ou en aiguilles prismatiques qui forment des masses rondes de structure rayonnée. Ce sucre, cristallisé de l'alcool, a la composition du sucre de raisin ; mais il en diffère par la manière dont il se comporte avec l'alcool, et sous l'influence de la chaleur et par la perte d'eau qu'il éprouve à différentes températures. Ce sucre a beaucoup de ressemblance avec la mannite, mais est plus soluble qu'elle dans l'alcool. Le sucre d'eucalyptus donne avec la baryte caustique un précipité brun clair, et avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc.

Digitized by Google

CHIMIE ORGANIQUE.

Combinaisons de l'urée avec les sels métalliques, par Werther.

(Journ. f. prakt. chemie, 1845, numéro 9, et Comptes-rendus mensuels de Gerhardt et Laurent, 1845, numéros 9 et 10.)

Les alcalis organiques se distinguent essentiellement des bases métalliques en ce qu'ils s'unissent directement aux véritables acides (hydratés) sans élimination de l'eau, tandis que les oxides ne se combinent pas à ces mêmes acides sans que l'eau soit éliminée ; ensuite les oxides peuvent s'unir directement aux anhydrides pour former des sels, tandis que par l'union d'un anhydride et d'un alcaloïde on obtient des composés d'un autre genre (amides, anilides, etc).

Puisque les alcaloïdes s'unissent directement aux acides, rien ne s'oppose à ce qu'ils se combinent aussi d'une manière directe avec les sels métalliques, car les acides ne sont autre chose que des sels à base d'hydrogène. A représentant un alcaloïde, on a par exemple :

$$A, HCl$$
$$A, MCl$$
$$A, SH^2O^4$$
$$A, SM^2O^4, \text{ etc.}$$

On sait depuis longtemps que le chlorure de mercure, le chlorure de platine, etc., s'unissent directement (Gerhardt).

M. Werther a décrit plusieurs composés de l'urée rentrant dans cette catégorie, et on a examiné avec soin les formes cristallines dont il donne la description cristallographique complète.

Les combinaisons que l'urée forme avec les sels métalliques sont peu stables, et ne paraissent s'obtenir qu'avec des sels dont la solubilité dans l'eau ou dans l'alcool n'est pas trop différente de la solubilité de l'urée. Toutefois, l'affinité de l'urée pour ces sels, plus forte que l'affinité de l'eau pour eux, résiste assez souvent à des actions décomposantes, si bien qu'on peut quelquefois faire bouillir ces combinaisons, ou même les traiter par les acides nitrique et oxalique, sans que ces agents s'emparent de l'urée.

Nitrate d'urée argentique.

Si l'on mélange des solutions aqueuses et concentrées d'équiva-

Digitized by Google

lents égaux d'urée et de nitrate d'argent, à froid ou en les échauffant jusqu'à 50°, il cristallise immédiatement une combinaison renfermant :

$$N^2O^5, AgO + C^2H^8N^4O^2 \quad C=75. \ H=6,25. \ N=87,5.$$
$$[NAgO^3, CH^4N^2O. \text{ Gerhardt.}]$$

et qui se présente sous la forme de gros prismes à base rhombe, brillants et terminés par une face oblique. Sa solution se concrète jusqu'à la dernière goutte si l'on évapore dans le vide.

Les cristaux se dissolvent sans altération dans l'eau, à froid et à chaud, si la solution est assez étendue ; ils se comportent de même avec l'alcool. Mais si l'on maintient en ébullition la solution aqueuse et étendue, elle se trouble au bout de quelque temps, et dépose par le refroidissement de longs cristaux prismatiques de cyanate d'argent. L'eau-mère renferme encore du nitrate d'urée argentique, qu'on ne parvient pas à transformer complétement en cyanate ; elle paraît contenir, en outre, du nitrate ammonique. On a d'ailleurs :

$$N^2O^5, AgO + C^2H^8N^4O^2 = C^2N^2O, AgO + N^2O^5, H^9N^2O$$
$$[NAgO^3, CH^4N^2O = CNAgO + NHO^3, H^2N] \text{ (Gerhardt.)}$$

Si l'on chauffe modérément dans un petit tube les cristaux du nitrate d'urée argentique, il ne se dégage pas d'eau ; mais les cristaux fondant à une température plus élevée donnent d'abord des vapeurs ammoniacales, et ensuite des vapeurs rouges et acides. Par un échauffement brusque, il y a détonation et formation de vapeurs rouges, en même temps qu'il reste de l'argent métallique.

Lorsqu'on ajoute un excès d'acide nitrique à la solution concentrée des cristaux, il se forme immédiatement un précipité de nitrate d'urée, mais toute l'urée n'est pas précipitée. L'acide oxalique produit, même dans les dissolutions très étendues, un précipité qui n'est autre chose que de l'oxalate d'argent.

Quand on mélange une solution aqueuse contenant 3 à 4 équiv. de nitrate d'argent avec une solution d'urée, et qu'on évapore dans le vide, il se sépare d'abord les mêmes cristaux de nitrate d'urée argentique, mais les cristallisations suivantes donnent un composé renfermant 1 éq. d'urée pour 2 éq. de nitrate d'argent :

$$2(N^2O^5, AgO) + C^2H^8N^4O^2.$$
$$CH^4N^2O, 2(NAgO^3 \text{ (Gerhardt.)}$$

Ce sont de gros prismes rhombes brillants et avec des faces

Digitized by Google

terminales droites. En dernier lieu, il se dépose du nitrate d'argent pur.

Nitrate d'urée calcique.

Une solution aqueuse, ou plutôt alcoolique d'urée et de nitrate de chaux, dépose, par une évaporation lente sur l'acide sulfurique, des cristaux brillants et déliquescents dont la forme n'a pas pu être déterminée. Chauffés à l'état sec, ces cristaux donnent d'abord des vapeurs ammoniacales, puis des vapeurs acides; si on les chauffe brusquement, ils explosionnent vivement en laissant du carbonate de chaux.

Dissous dans l'eau et mélangés avec un excès d'acide oxalique, ils précipitent de l'oxalate de chaux et en partie de l'oxalate d'urée; d'un autre côté, un excès d'acide nitrique n'en précipite rien. Une solution de potasse exempte de carbonate ne les précipite pas non plus.

Deux déterminations de chaux (10,65 — 10,4) semblent conduire à la formule :

$$N^2O^5, CaO + 3(C^2H^8N^4O^2)$$
$$[NCaO^3 + 3CH^4N^2O] \text{ (Gerhardt.)}$$

Nitrate d'urée magnésique.

Si l'on abandonne dans le vide une solution de nitrate de magnésie et une solution d'urée dans l'alcool absolu, il se sépare peu à peu de gros prismes rhombes, brillants, et terminés par une face oblique.

Ces cristaux sont déliquescents et fondent déjà à 85°. Leur solution ne se décompose pas par l'ébullition. L'acide nitrique n'en précipite pas toute l'urée. L'acide oxalique, même en excès, n'en précipite rien, de même que la potasse caustique. A une température élevée, ils se comportent comme le sel de chaux, et laissent de la magnésie pour résidu.

Leur formule est :

$$N^2O^5, MgO + 2(C^2H^8N^4O^2)$$
$$NMgO^3, 2(CH^4N^2O) \text{ (Gerhardt.)}$$

Nitrate d'urée sodique.

Quand on mélange une solution aqueuse, bouillante et fort con-

Digitized by Google

centrée, de nitrate de soude avec de l'urée par équivalents égaux, il se sépare, par le refroidissement, de longs cristaux prismatiques renfermant :

$$[N^2O^5, NaO + C^2H^8N^4O^2 + 2\ aq.]$$
$$[NNaO^3, CH^4N^2O, + aq.]\ \text{(Gerhardt.)}$$

Ce corps est inaltérable à l'air ; il commence à fondre à 35°, mais la fusion n'est pas encore complète à 100°. A 140°, les cristaux commencent à se décomposer.

Ce sel peut être bouilli avec l'eau, sans être ensuite précipité par le nitrate d'argent.

Chauffé jusqu'à fusion et dissous ensuite dans l'eau, il ne se dépose pas et cristallise de nouveau sans altération ; mais si on le prive d'abord de son eau de cristallisation et qu'on le fasse ensuite dissoudre, le nitrate de soude se dépose d'abord et l'urée plus tard ; ce mélange, dissous dans une petite quantité d'eau chaude, donne de nouveau des cristaux de nitrate d'urée sodique.

Leur solution aqueuse n'est précipitée ni par l'acide nitrique ni par l'acide oxalique.

M. Werther a aussi essayé de combiner d'autres nitrates avec l'urée.

Les nitrates de potasse, de baryte et de strontiane cristallisent séparément après avoir été mélangés avec elle ; à chaud, le nitrate mercureux est réduit en partie à l'état de mercure, une autre partie passe à l'état de sel surbasique.

Chlorure d'urée sodique.

Une solution saturée à froid d'équivalents égaux de sel marin et d'urée dépose, par l'évaporation, des prismes rhombes très brillants, et terminés par une face oblique.

Ces cristaux renferment :

$$Cl^2Na + C^2H^8N^4O^2 + 2\ aq.$$
$$[ClNa, CH^4N^2O + aq.]\ \text{(Gerhardt.)}$$

Ils sont légèrement déliquescents, fondent à 60 et 70°, et se décomposent à une température élevée. Ils sont fort solubles dans l'eau ; l'alcool absolu les décompose en partie en s'emparant de l'urée.

Mais si l'on ajoute à une solution aqueuse et concentrée de ces cristaux dix à douze fois son volume d'alcool absolu, il ne se précipite rien, même à la longue ; un grand excès d'acide nitrique n'y

Digitized by Google

détermine pas alors de précipité. Cette circonstance est à considérer dans le dosage de l'urée dans l'urine, attendu que cette sécrétion renferme toujours des quantités variables de chlorure de sodium.

Une solution aqueuse et concentrée de chlorure d'urée sodique est presque complétement précipitée par l'acide nitrique. L'acide oxalique y produit à la longue des cristaux d'oxalate de soude; si l'on concentre le mélange par l'évaporation, il se dépose aussi de l'oxalate d'urée.

La solution du chlorure d'urée sodique peut être bouillie sans se décomposer.

Chlorure d'urée mercurique.

Cette combinaison ne s'obtient pas avec les solutions aqueuses, mais se produit immédiatement par le refroidissement des solutions bouillantes de l'urée et du chlorure mercurique dans l'alcool absolu. Elle se présente sous la forme de cristaux aplatis, doués d'un léger éclat nacré, peu solubles dans l'eau froide et immédiatement décomposés par l'eau bouillante.

$$2HgCl^2 + C^2H^8N^4O^2.$$
$$2[HgCl, CH^4N^2O]$$ (Gerhardt.)

Ils fondent à 125°; à 128°, ils sont entièrement liquides, et, à 130°, ils se prennent en une bouillie épaisse, d'où l'alcool absolu extrait du sublimé et une trace de sel ammoniac, en laissant un résidu qui paraît être du chloramidure de mercure.

L'acide nitrique et l'acide oxalique, même en excès, ne précipitent pas le chlorure d'urée mercurique.

La potasse précipite de la solution alcoolique une poudre floconneuse, jaunâtre, insoluble dans l'eau et l'alcool, et qui renferme peut-être une combinaison d'oxide mercurique avec l'urée.

M. Werther n'a pas réussi à combiner l'urée avec les chlorures de potassium, baryum, strontium, et avec le sel ammoniac.

Action de l'acide sulfurique concentré sur la fécule, par Kalinowsky.

(Journ. f. prakt. Chem., 1845, numéro 12, et Comptes-rendus mensuels par Gerhardt et Laurent, 1845, numéros 9 et 10.)

On sait que la fécule s'unit à l'acide sulfurique concentré et

Digitized by Google

forme un acide copulé, qui se décompose par l'ébullition en glucose et acide sulfurique. Ce sujet, déjà traité, d'un côté par M. Blondeau de Carolles, et de l'autre côté par M. Fehling, fut repris par M. Kalinowsky, dont les résultats, assez concordants avec ceux des deux autres chimistes cités, paraissent susceptibles d'une interprétation exacte.

De la fécule broyée avec deux fois son poids d'acide sulfurique concentré se transforme en un liquide semi-fluide, qui fut étendu d'eau et saturé immédiatement par de la craie; le liquide filtré fut évaporé au bain-marie. Il se sépara ainsi du sulfate de chaux sans que le liquide devint acide: cependant on ne pouvait pas évaporer le liquide à siccité sans qu'il se décomposât; par conséquent, on en précipita par l'alcool le sulfamidonate de chaux; celui-ci fut ensuite abandonné dans le vide. On ne pouvait le dessécher à 100°, car il se boursouflait considérablement sans toutefois se décomposer.

L'analyse de ce sel donna le résultat suivant :

Carbone,	34,36
Hydrogène,	5,65
Acide sulfurique,	16,83
Chaux,	5,70

Ces nombres s'accordent avec ceux de M. Blondeau, à l'exception du carbone, dont ce dernier n'avait obtenu que 29,48 p. c.

M. Kalinowsky fit ensuite une nouvelle préparation en laissant l'acide sulfurique en contact avec l'amidon pendant vingt-quatre heures avant de saturer. Le liquide fut évaporé au bain-marie, puis traité par l'alcool; celui-ci, comme dans la préparation précédente, précipita le sulfamidonate et se chargea d'une quantité notable de glucose; le sel obtenu, quoiqu'un peu jaune, donna à l'analyse les mêmes nombres que précédemment.

Carbone,	34,94
Hydrogène,	5,70
Acide sulfurique,	16,40
Chaux,	5,20

Enfin, dans une troisième préparation, la fécule fut laissée sept jours en contact avec l'acide sulfurique; le sel produit était encore plus foncé que le précédent.

L'analyse donna :

Digitized by Google

Carbone,	63,78
Hydrogène,	5,68
Acide sulfurique,	13,00
Chaux,	4,75

Il est évident d'après cela que les produits peuvent varier suivant la durée de la réaction, et comme ces sels ne sont pas cristallisables, il est difficile de les obtenir d'une composition constante (voyez le mémoire de M. Fehling, *Revue scientifique*, 1845, numéro 10).

M. Gerhardt envisage la formation de l'acide sulfamidonique de la manière suivante :

1 éq. de glucose étant représenté par $C^{12}H^{24}O^{12}$, on aurait pour les sels obtenus par la fécule et l'acide sulfurique :

$$C^{12}(H^{23}M)O^{12}, SO^3.$$

[Le sulfate de chaux :

$$=SO^4Ca^2$$

ou bien :

$$(SO^3, Ca^2O)\ ].$$

Le sulfamidonate de chaux renfermerait alors :

Carbone,	33,6
Hydrogène,	5,0
Acide sulfurique,	17,4
Chaux,	6,1

Ces nombres cadrent assez bien avec les résultats obtenus, surtout en observant que l'état physique du sel ne permet pas de le dépouiller complétement de glucose, ce qui doit nécessairement augmenter à l'analyse le carbone et l'hydrogène en diminuant en même temps l'acide sulfurique et la chaux.

M. Kalinowsky a également examiné l'action de l'acide sulfurique sur le ligneux. En faisant réagir l'acide concentré pendant quatre semaines sur un papier à filtrer, on obtient une substance noire très hygroscopique et un acide végéto-sulfurique.

La substance noire était composée de :

	Trouvé.	Calcul.
30 carbone	= 68,04	68,70
10 hydrogène	= 3,97	3,80
9 oxigène	= 27,99	27,50
	100,00	100,00

Digitized by Google

Le sel de chaux de l'acide formé pouvait se représenter par :

	Trouvé.	Calcul.
33 carbone,	46,42	46,47
28 hydrogène,	6,66	6,57
8 oxigène,	15,34	15,04
2 sulfate de chaux,	31,58	31,92
	100,00	100,00

Sur l'oxidation de la gélatine par l'acide chromique, par Marchand.

(Journ. f. prakt. Chemie, 1845, numéro 13.)

On doit à M. Persoz l'observation que la gélatine oxidée par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse se transforme en acide carbonique, ammoniaque et acide hydrocyanique. M. Sullivan, ayant répété l'expérience dans le laboratoire de Giessen, nia la formation de l'acide hydrocyanique dans cette réaction (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XLIV, p. 343). M. Marchand, ayant repris la question, trouva qu'en suivant les indications de M. Persoz, c'est-à-dire en dissolvant 40 gr. de gélatine dans un litre d'eau, y ajoutant 300 gr. d'acide sulfurique et 160 gr. de bichromate de potasse, on observait les phénomènes suivants.

Il se dégage abondamment de l'acide carbonique ; les premières portions du produit distillé possèdent une forte odeur d'amandes amères et sont acides ; mais l'acidité est due à de l'acide formique et le liquide ne contient pas d'acide hydrocyanique. L'odeur provient d'une petite quantité d'hydrure de benzoïle qui se produit dans ces circonstances ; en effet, elle ne disparaît pas sur-le-champ en sursaturant la liqueur de potasse ; au bout de quelques jours elle a disparu, mais alors le liquide contient du benzoate de potasse.

Dès que 30 à 40 gr. de liquide ont passé à la distillation, l'acide formique disparaît, et sa production est remplacée par celle de l'acide hydrocyanique, dont la quantité est d'autant plus considérable que le liquide se concentre davantage.

En variant ses expériences, M. Marchand a reconnu qu'en employant des liqueurs étendues ou un excès de gélatine, on n'obtenait toujours que de l'acide formique. Au contraire, les liqueurs concentrées, et contenant un excès d'acide chromique, fournissent de l'acide hydrocyanique et point d'acide formique.

Digitized by Google

Il croit aussi avoir observé la formation d'une petite quantité d'acide butyrique dans cette réaction.

Le fait de la production d'hydrure de benzoïle, et par suite d'acide benzoïque, permet de concevoir l'existence de l'acide hippurique dans les urines, comme résultat de l'oxidation des matières azotées de l'organisme par l'acte de la respiration.

On sait que l'acide hippurique peut être considéré comme un acide copulé, par exemple $C^4H^2O^3$ (acide fumarique) combiné avec de la benzamide. L'analogie des hippurates et des fumarates vient à l'appui de cette opinion, qui semble également confirmée par l'expérience suivante, physiologique, de M. Marchand.

L'acide benzoïque se transforme dans l'organisme en acide hippurique en passant d'abord à l'état de benzamide qui, elle-même, se combine ensuite avec une substance $C^4H^2O^3$; 1 éq. d'acide benzoïque (1525) devra fournir 1 éq. d'acide hippurique.

Si, au contraire, l'acide benzoïque éprouve une telle transformation qu'il s'associe simplement de l'oxigène, de l'hydrogène et de l'azote, sans que le carbone soit augmenté, 18 éq. d'acide benzoïque ne pourront donner naissance qu'à 14 éq. d'acide hippurique.

Il en résulte que 1 gr. d'acide benzoïque doit fournir, d'après la première hypothèse, 1,467 gr. d'acide hippurique, et d'après la seconde hypothèse 1,141 gr.

30 gr. d'acide benzoïque devront donc donner naissance à 44,01 gr. ou à 34,23 gr. d'acide hippurique. Or, M. Marchand en prenant à l'intérieur, dans l'espace de dix jours, 30 gr. d'acide benzoïque, put retrouver dans les urines 39,2 gr. d'acide hippurique : ces nombres, en ayant égard aux pertes inséparables d'un pareil genre de recherches, parlent évidemment en faveur de la première hypothèse.

[*Nota.* M. Marchand ne disant pas s'il a tenu compte de l'acide hippurique qui se trouve naturellement dans l'urine (d'après le travail de M. Liebig sur l'urine), on ne peut accorder une confiance entière aux conclusions de cette dernière expérience. La partie principale de ce travail, c'est la confirmation du fait important annoncé par M. Persoz, de la formation de l'acide hydrocyanique par l'oxidation de la gélatine, lequel, à tort, avait été révoqué en doute.]

Digitized by Google

Sur les acides volatils du fromage, par Iljenko et Laskowski.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woeh., 1845, numéro 7.)

Ces recherches sont d'un grand intérêt, en ce qu'elles concernent un aliment très répandu et très important, et parce qu'elles nous donnent des renseignements sur les altérations qu'éprouvent peu à peu les principes constituants du lait par leur action réciproque sous l'influence du temps et d'une chaleur modérée.

1° *Acides volatils.*

25 kilogr. de fromage du Limbourg furent distillés avec de l'eau dans un grand alambic aussi longtemps que le produit possédait l'odeur particulière du fromage. Les liqueurs ammoniacales, sursaturées d'acide sulfurique affaibli, furent de nouveau soumises à la distillation.

On obtint un liquide faiblement acide (en même temps qu'une matière grasse facilement altérable à l'air et soluble dans l'éther), qui fut saturé par de l'eau de baryte et évaporé au bain-marie.

Il resta enfin, outre une petite quantité de cristaux (butyrate de baryte) un sel barytique incristallisable qui, distillé avec de l'acide sulfurique, fournit un acide huileux, soluble dans l'eau, qui n'était autre que l'*acide valérianique :*

$$C^{10}H^{20}O^4.$$

Sa nature fut constatée par l'analyse du sel argentique :

$$C^{10}(H^{18}Ag)O^4,$$

et par celle de l'acide trihydraté :

$$C^{10}H^{24}O^6=[C^{10}H^{20}O^4+H^4O^2],$$

ainsi que par les caractères du sel de zinc.

Le fromage, épuisé par la première distillation, fut saponifié par la potasse, le savon résultant décomposé par l'acide sulfurique, et le produit soumis à la distillation avec de l'eau. On obtint des liqueurs plus acides que la première fois, qui furent traitées de la même manière, seulement l'évaporation se fit dans une cornue pour éviter la formation de carbonate de baryte. La solution barytique, évaporée jusqu'à ce qu'il ne s'en déposât plus de dépôt cristallin, fut décomposée par le sulfate de soude, filtrée et évaporée au bain-marie. Le sel de soude sec pesait 145 gr.

Digitized by Google

Dissous dans l'eau bouillante et décomposé par l'acide tartrique, il fournit un acide oléagineux, qui n'était encore que de l'*acide valérianique* contenant un peu d'*acide butyrique*.

Les sels barytiques qui s'étaient séparés pendant la concentration ayant été traités par sept fois leur poids d'eau bouillante, la majeure partie fut dissoute. Par le refroidissement, on obtint des aiguilles réunies en faisceaux assez volumineux, qui, recristallisées pour les purifier, consistaient en *capronate barytique :*

$$[C^{12}(H^{22}Ba)O^4].$$

Les eaux-mères, refusant de cristalliser à cause de leur impureté, furent décomposées par l'acide phosphorique et distillées. On obtint un acide incolore, qui consistait principalement en *acide butyrique :*

$$[C^8(H^{14}Ag)O^4],$$

contenant un peu d'acide valérianique. Les sels barytiques qui ne s'étaient pas dissous dans sept fois leur poids d'eau consistaient en un mélange de *caprinate* et de *caprylate barytique*, qui furent séparés d'après la méthode de M. Lerch, basée sur leur solubilité différente. Le caprinate a pour formule :

$$C^{20}(H^{38}Ba)O^4,$$

et le caprylate :

$$C^{16}(H^{30}Ba)O^4.$$

2° *Matières non volatiles.*

Le fromage du Limbourg, traité par l'alcool d'une densité = 0,825, lui céda une matière butyreuse qui, purifiée par plusieurs cristallisations dans l'éther, fournit des cristaux brillants de *margarine* parfaitement pure. En effet, son point de fusion égalait 41° c. ; par la distillation, elle donnait de l'acroléine, et par la saponification un acide gras, fusible à 60 et 61°, et qui, à 57 et 58°, se prenait en une masse cireuse, à surface lisse. Sa composition fut exprimée par la formule :

$$C^{71}H^{138}O^8 = C^{68}H^{132}O^6 \left\{ \begin{matrix} H^2O \\ C^3H^4O. \end{matrix} \right.$$

L'éther ne retenait qu'une petite quantité d'une huile jaunâtre, qui consistait probablement en oléine impure.

Le résidu, insoluble dans l'alcool et l'éther, fut traité par l'eau

Digitized by Google

distillée bouillante à plusieurs reprises. Les premières portions contenaient le plus de matière organique (caséine) précipitable par l'alcool concentré et par l'acide sulfurique étendu ; incinérée, elle laissa une quantité assez considérable de matières inorganiques contenant de la chaux, de la soude, de la potasse, des traces de magnésie et de fer, du chlore, et des acides phosphorique et sulfurique. Les parties suivantes devenaient de moins en moins riches en caséine, mais les rapports entre la matière organique et les substances minérales restaient sensiblement les mêmes. Enfin, le résidu, qui ne cédait presque plus rien à l'eau, ne contenait plus que des traces de matières minérales.

La caséine donna à l'analyse les nombres suivants, qui correspondent parfaitement avec ceux de la caséine fraîche analysée par Mulder.

	Mulder.	Caséine du from.	Calcul.
Carbone,	54,763	54,575	54,902
Hydrogène,	7,182	7,133	7,001
Azote,	15,867	16,079	16,018
Oxigène,	21,824	22,160	21,715
Soufre,	0,364		0,364

Ils conduisent à la formule déjà donnée par Mulder :

Caséine $=10(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12})+S$.

Les acides caprinique, caprylique et capronique se trouvent en petite quantité dans le fromage ; l'acide butyrique y entre déjà pour une plus forte proportion, mais l'acide valérianique se trouve en quantité la plus considérable.

La caséine soluble formait à peu près les deux tiers du résidu du fromage, insoluble dans l'alcool et l'éther, et semblait n'avoir subi presque aucune altération.

Sur les acides volatils de la racine d'angelica officinalis, par Meyer et Zeuner.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woehler, 1845, numéro 9.)

M. Buchnergun avait constaté, il y a quelques années, dans la racine d'angelica l'existence d'un acide nouveau volatil, huileux, cristallisable en prismes, auquel il donna le nom d'acide angélici-

Digitized by Google

que, mais sans en faire une étude approfondie. MM. Meyer et Zeuner, en reprenant ce sujet, ont obtenu de cette racine trois acides volatils : l'acide valérianique, l'acide angélicique et l'acide acétique.

Le procédé suivant est le plus avantageux pour leur extraction.

On épuise 30 kilogr. de racine sèche par de l'eau bouillante contenant 2 à 4 kilogr. d'hydrate de chaux. La liqueur brune, concentrée par évaporation, est mélangée avec de l'acide sulfurique en excès et distillée.

On obtient une eau trouble, acide, d'une odeur aromatique, rappelant celle de l'essence de fenouil, et sur laquelle nage un liquide huileux, acide. On sature le tout par la potasse, on concentre, et la masse saline, acidifiée de nouveau par l'acide sulfurique, est soumise à la distillation. Il passe alors un liquide très acide, trouble, ayant l'odeur de l'acide valérianique et contenant beaucoup de gouttelettes huileuses; par le refroidissement, il s'en dépose des masses cristallines blanches. Pour ne point éprouver de perte d'acide, il est nécessaire d'ajouter de temps en temps un peu d'eau au résidu de la cornue à mesure qu'il se dessèche.

Matière cristalline. — Acide angélicique.

Pour la purifier, on la lave avec un peu d'eau froide et on la fait cristalliser par l'eau bouillante. On obtient des cristaux incolores, transparents, fusibles à 45°, d'une odeur aromatique particulière, volatils à 190° sans décomposition, et qui sont l'acide angélicique. Cet acide fondu se prend par le refroidissement en masse cristalline; il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et les huiles grasses. Cet acide forme avec les bases des sels qui, évaporés, perdent facilement une grande partie de leur acide.

Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et l'alcool, les sels terreux solubles seulement dans l'eau.

La composition de l'acide angélicique est exprimée par la formule :

$$C^{10}H^{16}O^{4}.$$

Le sel argentique :

$$C^{10}(H^{14}Ag)O^{4},$$

préparé en dissolvant de l'oxide d'argent dans une solution aqueuse chaude de l'acide, se dépose en petits cristaux blanc-grisâtre, solubles dans l'eau et l'alcool; quelquefois on obtient de petites pail-

Digitized by Google

lettes, mais alors le sel contient un petit excès d'oxide argentique.

Le sel plombique :

$$C^{10}(H^{14}Pb)O^4,$$

préparé d'une manière analogue, cristallise facilement en cristaux bien définis qui, chauffés, s'agglomèrent et éprouvent une demi-fusion pendant qu'une quantité assez considérable de l'acide se volatilise ; le sel basique cristallise en paillettes.

Le sel calcique :

$$C^{10}(H^{14}Ca)O^4 + 2\ aq.,$$

est très soluble dans l'eau et cristallise en lamelles brillantes.

Liquide aqueux acide (acide acétique).

La liqueur acide aqueuse dont on avait séparé l'acide angélicique solide et l'acide huileux, saturée par du carbonate de baryte et évaporée à siccité au bain-marie, laisse pour résidu une masse saline jaunâtre. Celle-ci, traitée par l'alcool, se sépare en une partie soluble dans ce véhicule (valérianate de baryte), et en une partie insoluble qui possède tous les caractères et la composition de l'acétate de baryte :

$$C^4(H^6Ba)O^4.$$

Liquide huileux (acide valérianique).

Le valérianate de baryte obtenu dans l'opération précédente, évaporé pour chasser l'alcool, et distillé avec l'acide sulfurique, fournit un liquide trouble acide et beaucoup d'huile acide qui fut réunie avec l'huile séparée précédemment. Le tout fut converti en un sel de zinc qui possédait tous les caractères du valérianate de zinc, mais contenant encore un peu d'acide angélicique et peut-être aussi d'acide acétique.

Pour purifier l'acide valérianique, on le transforme en sel d'argent qu'on lave avec de l'eau et de l'alcool pour en séparer les acétate et angélicate argentiques. Le résidu lavé était du valérianate argentique pur :

$$C^{10}(H^{18}Ag)O^4.$$

L'acide qui en fut extrait par la distillation avec l'acide phosphorique était l'acide valérianique monohydraté :

$$[C^{10}H^{20}O^4].$$

Digitized by Google

En comparant la composition des acides valérianique, angélicique et sébacique, on remarque que ces acides ne diffèrent que par 2 éq. d'hydrogène. On a en effet :

Acide valérianique hydraté,	$C^{10}H^{20}O^4$
Acide sébacique hydraté,	$C^{10}H^{18}O^4$
Acide angélicique hydraté,	$C^{10}H^{16}O^4$

Il serait possible que l'acide acétique obtenu dans la distillation de la racine d'angélica avec la chaux ne fût pas contenu dans cette racine, mais que sa production fût le résultat de l'action de la chaux sur des matières existantes dans la racine.

Il résulte des recherches de M. Léopold de Choro que non seulement les baies, mais aussi l'écorce de viburnum opulus, renferment de l'acide valérianique.

MINÉRALOGIE.

Sur le saccharit, par Glocker.

(Journ. f. prakt. Chemie, 1845, numéro 8.)

Ce minerai, appartenant à la famille des feldspathides, se rencontre sur le mont Glasendorf, près Franhenstein, dans la basse Silésie, dans une mine de chrysoprase, au milieu de roches de serpentine.

Le saccharit est cristallin, compacte, cassant et très peu tenace; sa structure cristalline est tantôt finement lamelleuse, tantôt grenue. Sa dureté se rapproche de celle du feldspath ; les lamelles sont les plus dures; à mesure que la structure devient plus grenue, la dureté diminue, devient moindre que celle du feldspath, et finit par se rapprocher de celle de l'apatite. Il en est de même de l'éclat. La densité = 2,658 et 2,660 ; celle du minerai calciné = 2,668.

La couleur est assez rarement d'un blanc pur ; ordinairement elle est plus ou moins verdâtre, couleur due à la présence d'un peu d'oxide de nickel.

On peut observer dans beaucoup d'échantillons le passage graduel du blanc au vert-pomme clair qui se fait de l'intérieur à l'extérieur. On remarque quelquefois sur la surface des dentrites noires de manganèse, qui s'étendent rarement dans l'intérieur.

La poudre du minerai, ainsi que les raies qu'il produit, sont

Digitized by Google

blanches ou blanc-grisâtre. L'ensemble du minerai est peu brillant ou luisant, mais les lamelles cristallines ont un éclat milieu entre l'éclat vitreux et l'éclat nacré. Le saccharit est faiblement translucide; on peut en admettre deux variétés : la variété grenue, cristalline, blanchâtre, plus dense, et la variété compacte, peu luisante, moins dense et généralement verdâtre.

Ce minerai est infusible au chalumeau; les arêtes les plus aiguës s'arrondissent seulement très légèrement; avec le borax, il donne une perle incolore, limpide; l'acide hydrochlorique ne l'attaque presque pas.

L'analyse, faite par M. Schmidt, donne les résultats suivants :

		Oxigène.	
Silice,	58,93	30,613	30,613
Alumine,	23,50	10,976	11,373
Oxide ferrique,	1,27	0,397	
Oxide nicolique,	0,39	0,085	
Chaux,	5,67	1,592	
Magnésie,	0,56	0,220	3,798
Potasse,	0,05	0,009	
Soude,	7,42	1,892	
Eau,	2,21	1,96	1,96
	100,00		

La formule qu'on peut en déduire est :

$$2\left(\left.\begin{matrix}\dot{Ca}^3\\ \dot{Na}^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}^2+3\dddot{Al}\,\dddot{Si}^2\right)+3H^2O.$$

Ce minerai se rapproche le plus de l'andésine de M. Abich, qui a pour formule générale :

$$\dot{R}^3\,\dddot{Si}^2+3\dddot{R}\,\dddot{Si}^2,$$

ou bien :

$$\left.\begin{matrix}\dot{Na}^3\\ \dot{Ca}^3\\ \dot{K}^3\\ \dot{Mg}^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}^2+3\dddot{Al}\,\dddot{Si}^2$$

Il a en outre de l'analogie avec le minerai, analogue au labrador,

Digitized by Google

de Baumgerten, près Frankenstein, analysé par Varrentrapp, et avec le minerai ressemblant à l'albite de Pisoje, près Popayen, en Colombie, analysé par Francis.

En effet, ces trois minerais ont la composition suivante :

	Andésine.	Min. de Baumgerten.	Min. de Pisoje.
Silice,	59,60	58,55	56,72
Alumine,	24,28	24,98	26,52
Chaux,	5,77	6,75	9,38
Soude,	6,53	9,33	6,19
Potasse,	1,08		0,80
Magnésie,	1,08	0,39	
Oxide ferrique,	1,58		0,70

La densité de l'andésine a été trouvée plus grande que celle du saccharit, savoir, égale à 2,732.

Le saccharit renferme quelquefois du mica jaune-brun, des paillettes nacrées de talc, de la hornblende, de la tourmaline noire en prismes à trois pans et de la pyrite en parcelles extrêmement fines et divisées :

$$\left(\frac{\infty R}{2}\right)$$

Sur la smélite, par Glocker.

(Journ. f. prakt. Chem., 1845, numéro 9.)

On peut dire avec raison que les substances argileuses n'ont pas encore été étudiées, comme elles le méritent souvent par leurs propriétés physiques toutes particulières et très caractéristiques. La smélite appartient à cette catégorie. Ce minerai, appartenant à la famille des stéatites, est amorphe, compacte, d'une dureté intermédiaire entre celle du sulfate de chaux cristallisé (gypse) et celle du talc. L'ongle y produit facilement une empreinte; mais, d'un autre côté, il est assez compacte et tenace pour que des morceaux, même peu considérables, ne puissent être cassés que difficilement à la main. Il est très difficile d'en détacher des fragments à coups de marteau et de les broyer. La smélite possède une douceur telle qu'elle se rapproche presque de la ductilité; on peut la rayer, la couper, la racler au couteau, sans produire le moindre bruit.

On peut la tailler avec un instrument tranchant en feuilles très minces qui se roulent sur elles-mêmes, comme on l'observe avec le savon.

Digitized by Google

En opérant avec précaution, on obtient une série de cylindres emboîtés les uns dans les autres, le feuillet se déchirant plusieurs fois dans le sens longitudinal. En examinant un pareil feuillet au microscope, on y remarque une structure éminemment fibreuse. Les fibres sont parallèles dans le sens de la longueur, et dans quelques endroits on remarque une série de lignes (de trois à dix) très fines et très rapprochées qui s'entrecroisent avec elles.

Sa densité = 2,168 lorsqu'on a dégagé de la smélite tout l'air interposé. La couleur est blanche-grisâtre, tirant à peine sur le bleu.

Une cassure récente du minerai est mate; mais une section faite avec le couteau, de même que la pression des doigts, lui communique un léger éclat cireux.

La smélite est complétement opaque, même en lames assez minces; l'haleine humide développe une légère odeur argileuse; elle n'adhère que légèrement aux lèvres et ne déteint pas.

En la plaçant dans l'eau, il s'en dégage par intervalles, et en produisant un léger bruit, une infinité de petites bulles d'air qui sortent principalement par de petites fissures. En même temps, le minerai se fendille de l'intérieur à l'extérieur, mais sans se déliter spontanément: cependant la moindre pression suffit alors pour le réduire en bouillie; par un séjour prolongé dans l'eau, il se ramollit à sa surface, comme le fait le savon dans les mêmes circonstances, mais en conservant toujours son opacité.

La smélite délayée dans l'eau forme un liquide laiteux, gélatineux, analogue au précipité obtenu par la potasse dans une solution d'alun.

On voit que les caractères physiques de la smélite (nom dérivé de σμήλη, savon) la distinguent suffisamment de l'écume de mer, de l'halloyite, de la callyrate, de la lithimarge, de l'alumacalcite, ainsi que de la cérolithe et du spekstein (savon de montagne).

La smélite n'est presque pas attaquable par l'acide chlorhydrique, et ne fond nullement au chalumeau; l'action d'une haute température lui donne une dureté analogue à celle de la poterie de grès.

L'analyse, exécutée par M. Oswald, donna les résultats suivants:

Digitized by Google

Silice,	50,00
Alumine,	32,00
Eau,	13,00
Soude,	2,10
Oxide ferrique,	2,00
Traces de chaux, acide sulfuriq. et magnésie,	0,90
	100,00

Par sa composition la smélite se rapproche de la terre à porcelaine.

Quant à son gisement, elle se trouve en couches au-dessus du porphyre trachytique de la contrée de Telkibanya en Hongrie.

Analyse d'une eau minérale de Zwickau, par Kersten.

(Journ. f. prakt. Chem., 1845, numéro 13.)

Cette eau, qui appartient à la classe des eaux salinifères, s'écoule d'un puits artésien pratiqué dans le terrain houiller de Zwickau, et qui traverse la première couche de houille.

Elle est claire, inodore, incolore, d'une saveur fortement salée et un peu amère; la présence d'une petite quantité d'acide carbonique libre lui donne une légère réaction acide; sa densité à 10° = 1,017.

Sa température = + 14° c. En contact avec l'air, il s'en dégage de petites bulles d'acide carbonique; l'eau se trouble et dépose un précipité floconneux et jaunâtre. L'ébullition produit rapidement les mêmes phénomènes.

L'analyse fournit les résultats suivants.

1,000 parties d'eau renferment :

Chlorure sodique,	14,884
Chlorure calcique,	6,290
Chlorure magnésique,	3,123
Chlorure potassique,	0,180
Chlorure strontique,	0,040
Chlorure barytique,	0,031
Carbonate calcique,	0,359
A reporter	24,907

Digitized by Google

Report	24,907
Carbonate ferreux,	0,151
Carbonate manganeux,	0,012
Phosphate calcaire,	0,024
Silice,	0,017
Alumine,	0,013
Carbonate de magnésie, bromure et iodure de sodium ou magnésium et matière organique,	Traces.
	25,124

100 volumes d'eau dégagent par l'ébullition 4,12 vol. d'acide carbonique.

La composition de cette eau est remarquable par la présence des chlorures de baryum et de strontium, par celle du brome et de l'iode, et par l'absence de sulfates, tels que sulfates de chaux, de soude, etc.

De l'asphalte de l'île de Brazza, en Dalmatie, par Kerstein.

(Journ. f. prakt. Chemie, 1845, numéro 13.)

Sur l'île de Brazza, située vis-à-vis de Spalatro, on trouve, à environ vingt minutes de distance de la mer, plusieurs couches d'une roche imprégnée de bitume, et qui porte le nom de pierre d'asphalte. Ces couches, larges de 3 à 4 mètres, se trouvent dans un calcaire jurassique blanc-jaunâtre de formation récente, et se dirigent parallèlement aux zones de ce calcaire. Elles sont exploitées depuis 1839 sur une étendue en longueur et largeur de 400 à 600 mètres ; les matériaux obtenus soit au moyen d'outils en fer, soit par l'application de la poudre, servent en partie à préparer sur les lieux mêmes de l'asphalte pur en les soumettant à l'action de la chaleur dans des fours particuliers ; une autre partie est transportée à Venise, où elle est réduite en poudre grossière qui sert, en la fondant avec 10 p. c. d'asphalte pur, à couvrir les trottoirs et aux constructions hydrauliques.

Ce mélange porte le nom de cément ou de mastic d'asphalte de Dalmatie, et est expédié dans les ports de mer de l'Italie et dans plusieurs grandes villes de l'Allemagne.

Digitized by Google

1° *Pierre d'asphalte de Brazza.*

Cette pierre est brune, de la dureté du calcaire, exhale une forte odeur de naphte ou de pétrole, et se laisse pulvériser; mais la poudre s'agglomère facilement.

La cassure fraîche est peu luisante et montre beaucoup de pores, garnis en partie de petits cristaux rhomboédriques brunâtres, en partie de bitume pur.

Par l'action d'une chaleur modérée, le minerai pulvérisé se ramollit en une masse pâteuse, consistante, sans dégager de la vapeur d'eau ; une température plus élevée en dégage des vapeurs de pétrole qui, enflammé, brûle avec une flamme jaune, fuligineuse; le résidu grillé se transforme en une poudre blanche assez légère.

Le meilleur dissolvant du bitume, c'est l'essence de térébenthine, qui épuise complétement la pierre d'asphalte ; l'éther l'attaque bien moins, et l'alcool ne lui enlève presque rien.

L'analyse de la pierre d'asphalte a fourni les résultats suivants :

Asphalte,	7,12
Carbonate de chaux,	58,10
Carbonate de magnésie,	32,58
Carbonate ferreux,	1,10
Chlorures sodique et potassiq.,	0,97
	99,87

Le minerai asphaltique n'est donc point du calcaire, comme on l'admettait généralement, mais une dolomie dont la formule est :

$$[3\ddot{C}\,\dot{C}a + 2\ddot{C}\,\dot{M}g].$$

2° *Asphalte pur.*

Il est noir, brillant, cassant à froid, ductile à 35°, fusible à 90 (probablement les degrés sont des degrés Réaumur), s'enflamme facilement et brûle avec une flamme brillante, fuligineuse ; il se dissout complétement dans l'essence de térébenthine. En le distillant avec de l'eau, on obtient 5 p. c. d'une huile jaunâtre ayant l'odeur et les propriétés de l'huile de naphte et 95 p. c. d'un asphalte noir, brillant. Cet asphalte cède à l'alcool 1 p. c. d'une résine brune, et à l'éther 20 p. c. d'une autre résine également brune.

La composition de cet asphalte est donc :

Digitized by Google

Huile volatile (pétroline),	5,00
Résine soluble dans l'éther,	20,00
Résine soluble dans l'alcool,	1,00
Résine insoluble (asphaltène),	74,00
	100,00

3° *Pierre d'asphalte de Morowizza, près Sebanico.*

L'asphalte de Morowizza se rencontre sur les parois des fissures d'un calcaire jurassique jaunâtre, tantôt compacte, tantôt poreux, en amas plus ou moins considérables.

Jamais il ne pénètre dans la roche elle-même. La pierre qui le renferme peut en contenir de 10 à 15 p. c. Cet asphalte est identique avec celui de Brezza.

Le calcaire qui l'accompagne a pour composition :

Carbonate de chaux,	95,14
Carbonate de magnésie,	4,10
Carbonate ferreux,	0,76
	100,00

4° *Pierre d'asphalte de Porto-Mandolo, près Trau.*

Cette pierre fut découverte en 1843 sur les bords de la mer, dans des circonstances semblables à celles de la pierre d'asphalte de Brezza : seulement, la dolomie est moins dure. Elle ne sert point à la fabrication du bitume pur, mais seulement à celle du mastic d'asphalte. La pierre d'asphalte de Morowizza n'est point exploitée.

Notice sur quelques minerais de la Norwége, par Scheerer.

(Ann. v. Pogg., 1845, numéro 6. — Suite.)

Rutile.

Le rutile se rencontre près Lofthuus, en Snarum, soit en masses compactes, soit en cristaux isolés, et accompagné d'apatite, de feldspath, de mica, et d'un minerai talqueux rayonné particulier.

Les cristaux ont souvent des dimensions considérables, une couleur rouge-brune et une surface mate, quelquefois raboteuse. Tous sont une combinaison de ∞ P. 3/4 P, quelquefois avec ∞ P ∞. La pyramide 3/4 P, qui jusqu'ici n'a point été observée dans le rutile,

Digitized by Google

fait avec ∞P^4 un angle de près de 124° (l'angle de P avec ∞P = 131°, 59′), d'où résulte pour la longueur de l'axe principal de cette pyramide :

$$\frac{\text{tg}\,(124° - 90°)}{\text{tg}\,41° - 59°} = 0{,}74955 = 3/4.$$

La densité de ce rutile a été trouvée = 4,244 à 4,245, qui correspond exactement avec les données de M. Rose (4,239 — 4,255).

En examinant le minerai pulvérisé au microscope, on y reconnaît des lamelles irrégulières interposées de peroxide de fer rouge-brun ou rouge-jaunâtre.

Sur le mont Kopland, près Modum, on rencontre le rutile en tout petits cristaux d'une couleur plus foncée que le précédent ; quelquefois les cristaux forment par leur agglomération des croûtes cristallines. Elles se trouvent dans les crevasses (remplies de spath magnésien) (dolomie) d'une roche de hornblende appartenant au gneiss. Ces cristaux contiennent toujours la pyramide 3/4 P, et jamais P.

Les petits cristaux de rutile des mines de cobalt de Modum se distinguent par leur éclat métallique et leur couleur gris d'acier ; cette coloration se change en rouge brun par la calcination ; en même temps, le minerai, d'opaque qu'il était, devient translucide.

Le rutile se trouve encore sur l'île de Largoë, près Krageroë, en cristaux rouges ou rouge-brun, sur le mont Fagerlie-Kratten, près Tvedestrand, et dans la contrée d'Arendal.

Tourmaline.

La tourmaline se rencontre dans le quartz et le feldspath du gneiss, en Snarum, dans les mines de cobalt, et sur le Satersberg de Modum, à Bamble, près Brevig, près d'Arendal, etc.

Les cristaux jaune-brun des mines de cobalt et les cristaux noirs (aphrizit) de Bamble sont presque aussi larges et aussi épais que longs.

Ocre d'urane.

L'oxide d'urane, de couleur jaune et composé surtout d'acide tantalique et d'oxides uraneux et manganeux (analogue à l'uranotantale de l'Oural, de M. G. Rose), se rencontre comme produit d'altération dans le granite de la mine de cuivre (galerie de Gamla) de Stromsheien.

Digitized by Google

Bismuth sulfuré.

Ce minerai se rencontre dans une mine de cuivre abandonnée de Gjellebak accompagné de grenat allochroïtique, de fer magnétique (cristallisé en dodécaèdres rhombiques), de pyrites de fer et de cuivre et de galène. Sa densité = 6,403, et sa composition :

Soufre,	19,12
Bismuth,	79,77
Cuivre,	0,14
Fer,	0,15
	99,18

Le bismuth semblait contenir un peu de plomb; mais il est presque impossible de séparer une petite quantité de ce dernier métal d'une grande quantité de bismuth.

Blende. — Sulfure de zinc.

Ce minerai se rencontre en masses rayonnées, brunes, noirâtres, cristallines, dans les environs de Christiania.

Il ne contient point de cadmium, d'après les résultats de l'analyse :

Soufre,	33,73
Zinc,	53,17
Fer,	11,79
Manganèse,	0,74
Cuivre,	Traces.
	99,43

Cette blende se distingue par une forte proportion de sulfure de fer et un peu de sulfure de manganèse; elle se rapproche de la marmatite de Sopagan, qui, d'après l'analyse de M. Boussingault, est composée de 3 at de sulfure de zinc et de 1 de sulfure de fer.

Zircon.

On trouvait anciennement des zircons très nets et brillants en assez grande quantité dans la mine de fer près Tvedestrand ; maintenant ils sont assez rares et se rencontrent alors dans le granit et plus ordinairement dans le fer magnétique. Au microscope, on y distingue souvent un corps opaque et pulvérulent interposé, ou bien

Digitized by Google

des lamelles translucides d'oxide ferrique. A Arendal, on rencontre dans le feldspath ou dans le feldspath calcaire des zircons bruns foncé, d'une densité = 4,397, peu développés et peu brillants, qui sont rayés à leur surface par le quartz. En les cassant, on reconnaît que le noyau de zircon est recouvert d'abord d'une mince croûte blanchâtre, et ensuite de la couche brune. Cette dernière présente au microscope une infinité de fentes allant dans tous les sens. Les deux plus grands cristaux (de Brevig ou Frederiksvarn), conservés dans les collections de l'université de Christiania, pèsent, l'un 92 gr. et l'autre 103,5 gr.

Sur la diminution de densité qu'éprouve la pâte de porcelaine pendant la calcination, malgré la diminution de volume, par G. Rose.

(Ann. v. Pogg., 1845, numéro 9.)

M. Al. Brongniart, dans son important traité des arts céramiques ou des poteries, a fait connaître ce fait important, constaté par MM. Laurent, Malaguti et Salvétat, que la porcelaine feldspathique se contracte d'autant plus qu'elle a été soumise à une température plus élevée, et que, malgré une diminution de volume de près d'un dixième, sa densité diminue cependant d'une manière très frappante. La porcelaine seulement dégourdie, c'est-à-dire qui a subi pendant dix heures une température supérieure à celle de l'argent en fusion, qui est encore poreuse et qui happe la langue, a une densité = 2,619; à demi calcinée au grand feu, de manière que l'émail commence seulement à adhérer à la masse, la densité = 2,440; enfin, la porcelaine calcinée complétement au grand feu a pour densité 2,242. Cette diminution de densité ne peut être attribuée à la volatilisation d'une certaine quantité de matière entrant dans la composition de la porcelaine, celle-ci ne perdant pas sensiblement en poids au grand feu.

M. G. Rose constata ces faits par des expériences faites à la fabrique de porcelaine de Berlin.

Neuf échantillons furent placés dans le four à porcelaine; numéro 1 était la pâte seulement dégourdie; numéro 9 fut laissé au grand feu jusqu'à refroidissement du four; les autres n'y restèrent que trois, quatre, cinq, six, sept, huit, neuf heures.

Les échantillons 1-4 étaient mous, friables et happant la langue à des degrés variables; numéro 5, dont la cassure était encore mate,

Digitized by Google

ne s'attachait plus à la langue, et possédait à peu près la même dureté que les numéros suivants; numéro 6, idem; les numéros 7 et 8 possédaient déjà tous les caractères physiques du numéro 9. Les densités trouvées furent les suivantes :

N° 1	=	2,613
2	=	2,589
3	=	2,566
4	=	2,452
5	=	2,310
6	=	2,374
7	=	2,347
8	=	2,334
9	=	2.345

La densité fut prise en pesant la porcelaine réduite en poudre fine et bien bouillie avec l'eau, d'abord sans ce liquide, et en déterminant ensuite son poids absolu en évaporant l'eau.

Les pesées furent faites dans un creuset en platine, pour éviter l'altération du verre par l'ébullition prolongée avec l'eau.

On voit que la porcelaine dégourdie, de Berlin, possède à peu près la même densité que celle de Sèvres; mais la masse calcinée de Berlin a une pesanteur spécifique plus grande que celle de Sèvres dans le rapport de 2,452 à 2,242. Cette différence peut provenir de la différence de composition des deux espèces de porcelaine, quoique la température du four de Berlin soit encore plus élevée que celle du four de Sèvres. M. Rose constata en outre que la porcelaine ne perdit presque rien en poids au grand feu.

La masse de la pâte de porcelaine de Berlin se compose d'un mélange de 76,01 p. c. de kaolin anhydre et de 23,99 p. c. de feldspath qui ont été réduits séparément en poudre impalpable. Il n'y a pas d'addition de quartz, parce que le kaolin provient du porphyre décomposé de Morl, près Halle, qui renferme après la lévigation bien plus de quartz que le kaolin provenant de la décomposition du granit.

En expérimentant séparément sur les deux parties constituantes de la porcelaine, M. Rose trouva que l'adelar du Saint-Gothard, dont la densité à l'état cristallisé = 2,5756, acquiert par la fusion la densité 2,387; que le feldspath lévigé de Hirschberg, en Silésie, d'une pesanteur spécifique = 2,592, ne possède plus que celle de 2,384 après l'action du grand feu; que le feldspath d'Ischia (d'après Abich) passait de la densité 2,597 à celle de 2,4.

Digitized by Google

La terre à porcelaine (kaolin) éprouve une altération de densité bien moindre ; en effet, la chaleur du four ne la fait varier que de 2,633 à 2,562.

On peut considérer la porcelaine de deux manières différentes :

1° Comme un verre feldspathique mélangé mécaniquement avec la terre à porcelaine : le peu de transparence de la porcelaine et son aspect au microscope d'après les dessins d'Ehrenberg parlent en faveur de cette opinion. Mais, dans ce cas, la densité de la porcelaine, calculée d'après sa composition et la densité connue de ses parties constituantes, feldspath = 2,384 ; kaolin = 2,563, devrait être, d'après le calcul, 2,518, tandis que l'expérience donne 2,452. Il est donc plus probable d'admettre :

2° Que pendant la calcination les deux matières mises en présence, réagissant l'une sur l'autre, se combinent en partie et constituent un composé dont la densité est moindre que celle des principes constituants.

A cette circonstance vient s'ajouter celle du passage de l'état cristallisé du feldspath à l'état vitreux.

D'après les analyses de Forchhammer, la terre à porcelaine lévigée de Aue, près Schneeberg (a), et celle de Morl, près Halle (b), possèdent la composition suivante :

	(a).	(b).
Alumine,	37,57	22,00
Oxides ferrique et manganique, magnésie,	Traces.	1,87
Silice,	44,30	27,96
Eau,	13,02	7,43
Potasse,		0,17
Carbonate de chaux,	0,31	0,33
Quartz,	5,12	39,19
	100,32	98,95

On peut expliquer assez facilement la prédominance de la silice dans la terre à porcelaine (kaolin) provenant du porphyre sur celle qui provient du granit. En effet, d'après M. Rose, le granit et le porphyre se composent tous les deux de feldspath, d'oligoklas, de quartz et de mica magnésien : seulement, dans le granit, ces éléments sont plus distincts, plus isolés, tandis que dans le porphyre ils se trouvent à l'état de mélange très intime dans la masse fondamentale ; ces deux roches étant décomposées par les influences atmosphériques, la lévigation ne peut séparer dans le porphyre le

Digitized by Google

quartz contenu dans la masse, et extrêmement divisé, des produits de l'altération du feldspath et de l'oligoklas, tandis que cela a lieu d'une manière bien plus complète pour le granit, où les éléments se sont séparés bien plus distinctement.

M. Rose n'admet point l'existence de l'albite dans le porphyre, comme l'a fait M. E. Wolff (voyez *Revue scientifique*, 1845, numéro 6), ni par conséquent une masse fondamentale constituée presque uniquement de silice. D'après lui, le porphyre ne contient à côté du feldspath que de l'oligoklas, ainsi qu'il s'en est assuré pour le porphyre rouge du Riesengebirg (montagnes des Géants). M. Rose regarde même comme très probable que l'albite n'est jamais partie constituante d'une roche; mais qu'on ne la rencontre que dans les crevasses ou dans des géodes. Une autre preuve contre l'opinion de M. Wolff, c'est la fusibilité plus ou moins parfaite de la masse fondamentale du porphyre rouge, qui ne devrait point jouir de cette propriété si elle était uniquement formée de silice.

Sur la composition de la hercinite, par B. Quadrat.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Lieb. et Woeh., 1845, numéro 9.)

Ce minéral, découvert et décrit par M. Zippe, se trouve près des villages de Natschetin et Haslau, sur le versant méridional de la forêt de Bohême, non loin de la ville de Ronsperg. Il se rencontre en assez grande quantité, mais seulement en blocs isolés, disséminés dans la terre végétale, et appartient à la formation trappéenne (tuf basaltique).

La hercinite se présente en petits grains, dont les traces de cristallisation semblent indiquer la forme octaédrique; on n'y remarque point de clivage; la cassure est conchoïde et présente un éclat vitreux; la couleur est noire en masse, et d'un vert grisâtre foncé en poudre; le minerai est opaque, cassant, d'une densité = 7,5 à 8,0, d'une densité = 3,91 à 3,95.

Il est infusible au chalumeau, forme avec la soude une masse complétement fondue, d'un vert-olive; avec le borax, un verre vert-jaunâtre qui, refroidi, devient vert-olive; avec le sel de phosphore, une perle semblable, qui est souvent incolore à froid.

La hercinite, fondue avec du bisulfate de potasse, provoque un dégagement d'acide sulfureux; grillée, sa couleur passe du vert foncé au rouge-brique, et elle-même augmente en poids. Ces circonstances démontrent la présence du fer à l'état d'oxide ferreux.

Digitized by Google

L'analyse a fourni les résultats suivants :

	Expérience.	Calcul.	Oxigène.
Alumine,	61,17	59,39	28,50
Oxide ferreux,	35,67	40,61	8,12
Magnésie,	2,92		1,13

Ces nombres conduisent à la formule :

(Al^2O^3, FeO).

La hercinite est donc un nouveau minerai appartenant à la famille des aluminates : la gahnite est l'aluminate de zinc ; le pléonaste, l'aluminate de magnésie ; la hercinite, l'aluminate d'oxide ferreux contenant un peu de magnésie.

Elle est employée comme poudre à aiguiser et à polir dans les établissements de ce genre.

Analyse de l'eau minérale de Billin (source de Joseph), par Redtenbacher.

(Ann. der Chem. u. Pharm. v. Liebig. et Woehler, 1845, numéro 9.)

Cette eau est claire, gazeuse, d'une saveur aigrelette et salée assez agréable ; sa température constante = 9°,5 c. Sa densité = 1,0063.

Exposée à l'air ou chauffée, elle dégage du gaz carbonique, se trouble et fournit un dépôt blanc ; le liquide filtré est devenu très alcalin.

Un litre de cette eau contient :

Sulfate de potasse,	0,1283
Sulfate de soude,	0,8269
Chlorure sodique,	0,3823
Carbonate sodique,	3,0085
Carbonate lithique,	0,0188
Carbonate calcique,	0,4024
Carbonate magnésiquc,	0,1431
Carbonate ferreux,	0,0094
Phosphate basique d'alumine,	0,0084
Silice,	0,0317
Somme des matières fixes,	4,9598

Digitized by Google

Acide carbonique des bicarbonates,	15,092
Acide carbonique libre,	17,247
Somme totale des matières,	81,937

La source minérale de Billin avait déjà été analysée en 1808 par le conseiller des mines Reuss ; en 1827, par le professeur Steinmann, et, en 1830, par Struve.

En comparant ces analyses avec la dernière de M. Redtenbacher, on s'aperçoit que la composition de l'eau minérale est restée tout-à-fait la même

Elles démontrent que cette eau est le résultat du lavage ou de la décomposition du phonolith de Billin par de l'eau chargée d'acide carbonique, comme l'avait déjà montré Struve dans ses belles expériences.

Digitized by Google

SUR LE POUVOIR ABSORBANT DU SANG

RELATIVEMENT A L'OXIGÈNE,

Par M. Gustave Magnus.

Il serait difficile de trouver un phénomène qui nous touche de plus près que le phénomène de la respiration. Tous les êtres créés vivants, les plantes et les animaux respirent, et nous-mêmes nous exécutons cette fonction incessamment, jour et nuit, depuis le moment où nous apparaissons au jour jusqu'au dernier instant de notre existence. Et cependant ce phénomène, quelque simple qu'il puisse être en lui même, quelque accessible qu'il paraisse à nos recherches, rentre malgré nous dans la catégorie des phénomènes que nous connaissons le moins. Nous savons parfaitement que l'organisme humain, dans l'acte de la respiration, absorbe un des principes constitutifs de l'air atmosphérique, l'oxigène, ou le gaz soutien de la vie, et que consécutivement il exhale, sous forme de gaz acide carbonique, la plus grande partie des substances qui forment sa nourriture. Mais, au-delà de ce fait évident, il n'y a pour nous que ténèbres; nous n'ignorons pas seulement la nature des opérations chimiques qui déterminent cette absorption et cette exhalation, nous ne pouvons indiquer que d'une manière incertaine et le lieu où s'opère cette élimination du gaz acide carbonique, et surtout la cause qui la détermine. On ne saurait douter que les poumons soient le foyer permanent où s'opère l'échange bien constaté des gaz sortants de l'économie humaine; mais, dans l'état actuel de la science, il est comme impossible de décider si l'acide carbonique prend naissance dans les poumons ou s'il ne se produit pas dans l'ensemble des vaisseaux capillaires. Nous avons vu et nous voyons presque tous les jours encore se produire sur ce point capital les théories les plus opposées.

Les sciences naturelles sont, on peut le dire, extrêmement jeunes encore; les rapports des vapeurs et des gaz sont connus depuis quelque dix ans à peine, et les phénomènes de l'absorption liés intimement avec ces rapports, nous sont restés plus longtemps inconnus encore. Alors même que ces dix années auraient semblé plus que suffisantes pour éclairer d'une vive lumière et par

Digitized by Google

des recherches décisives un sujet si important, il ne faudrait pas oublier : 1° que le sang, c'est-à-dire le milieu dans lequel s'opèrent l'absorption et l'exhalation dont nous venons de parler, est essentiellement un fluide très composé dont la composition intime est pour nous une grande inconnue ; 2° qu'aucune expérience ne nous a revélé encore la manière dont les fluides organiques se comportent par rapport aux divers gaz ; 3° enfin, que les globules du sang formés d'une cavité membraneuse renfermant divers fluides et une matière colorante dont la nature nous est entièrement inconnue, joue dans les phénomènes dont il est ici question un rôle spécial et mystérieux.

Il faut attribuer aux diverses causes que nous venons d'énumérer les résultats si contradictoires auxquels ont conduit jusqu'ici les recherches qui ont eu le sang pour objet.

Je suis loin de vouloir énumérer tous ces résultats ; je veux me borner à rappeler les divers systèmes auxquels ils ont conduit relativement au fait capital de la respiration. On peut ramener ces systèmes à l'une des hypothèses suivantes :

I. L'ancienne opinion émise par Lavoisier, d'après laquelle : 1° l'oxigène aspiré se combine dans les poumons avec une portion du carbone du sang ; 2° l'acide carbonique ainsi formé s'échappe avec les gaz de la respiration.

II. L'hypothèse plus récente dans laquelle on suppose : 1° que l'oxigène aspiré donnerait naissance dans les poumons à certains produits chimiques, lesquels, dans les vaisseaux capillaires, se changeraient, par l'accession du carbone et de l'hydrogène, en combinaisons nouvelles ramenées plus tard dans les poumons, et décomposées une dernière fois, sous l'influence de l'oxigène, en acide carbonique et en eau.

III. L'hypothèse suivant laquelle on voudrait que l'oxigène servît dans les poumons à une combinaison chimique destinée à se dissoudre plus tard dans les vaisseaux capillaires, pour donner naissance à de l'hydrogène et de l'acide carbonique, ou à de l'acide carbonique seulement, lequel, au lieu de s'unir chimiquement au sang, serait simplement ramené par le sang au poumon, et serait mis en liberté par le contact de l'air atmosphérique.

IV. L'opinion suivant laquelle l'oxigène aspiré ne se combinerait pas chimiquement au sang, mais serait seulement absorbé par lui, puis amené dans les vaisseaux capillaires, où il servirait à l'oxidation de certaines substances et les transformerait en acide carbonique et même peut-être en eau. Cet acide carbonique prendrait ensuite dans le sang la place de l'oxigène absorbé, reviendrai

Digitized by Google

au poumon et se dégagerait au contact de l'air; une nouvelle quantité d'oxigène serait alors absorbée et donnerait naissance aux mêmes transformations, etc.

Les deux premières hypothèses, que l'on peut désigner sous le nom de chimiques, par comparaison avec les deux autres qui sont essentiellement physiques, reposent fondamentalement sur ce fait que jusqu'ici on n'a pu mettre en évidence dans le sang aucun gaz, soit oxigène, soit acide carbonique.

Si, en effet, la présence de l'un de ces gaz n'avait pas pu être constatée, il aurait fallu en conclure que l'oxigène, aussitôt qu'il est en contact avec le sang, se combine chimiquement avec lui. Et c'est en réalité cette prétendue absence des gaz qui a fait naître non seulement les théories anciennes de la respiration, mais même quelques théories nouvelles, celle, par exemple, donnée par Mulder (1) dans une dissertation nouvellement publiée sur les produits de l'oxidation de la protéine. Combien d'autres théories de la respiration ont reposé de tout temps sur l'hypothèse qu'on croyait inébranlable de la présence dans le sang d'une substance facilement oxidable!

Et cependant un grand nombre de faits fondamentaux empêchent qu'on puisse admettre que l'oxigène s'unisse immédiatement au sang dans les poumons. Cette oxidation, par exemple, si elle avait lieu, devrait, comme toutes les combinaisons chimiques, entraîner un dégagement de chaleur, et par conséquent les poumons devraient être plus chauds que le reste du corps, ce qui n'a certainement pas lieu. On a déjà plusieurs fois combattu par ce fait l'hypothèse de l'oxidation du sang dans les poumons, hypothèse mieux réfutée encore par les observations suivantes.

Le sang, lorsque, par l'absorption de l'oxigène dans les poumons, il est devenu rouge et artériel, se change en sang veineux par sa circulation dans les vaisseaux capillaires, et prend en conséquence une couleur rouge sombre. Mais, le sang artériel revêt cette même couleur par la simple agitation dans de l'acide carbonique.

Il est par cela seul vraisemblable que la couleur sombre du sang dans les vaisseaux capillaires est due à l'absorption de ce même gaz acide carbonique, sans qu'il soit nécessaire, pour expliquer le changement de couleur, de recourir à la supposition d'autres causes mystérieuses.

Et d'ailleurs il ne s'agit pas d'examiner comment le sang, par l'accession de l'oxigène, peut prendre une couleur rouge éclatante,

(1) Annales de pharmacie de Liebig et de Wochler, vol. XLII, p. 326.

Digitized by Google

mais bien plutôt comment il revêt une couleur sombre par la séparation de l'acide carbonique. Si l'on voulait objecter que la quantité produite de ce dernier gaz n'est pas en rapport avec la génération de la couleur sombre, et qu'un mélange d'acide carbonique et d'air n'assombrit pas le sang artériel, il faudrait considérer d'autre part que l'oxigène réellement absorbé produit la couleur artérielle, et que l'excédant de ce gaz ne peut, dans aucune théorie, contribuer à cet effet; que l'acide carbonique, là où il se produit par l'oxidation, est là aussi seul présent, et qu'il ne peut agir que comme de l'acide carbonique pur. Il est ainsi difficile de comprendre comment le sang, si la couleur artérielle nait de l'oxidation, peut, après avoir été assombri sous l'influence de l'acide carbonique, redevenir rouge éclatant par l'agitation dans l'oxigène ou l'air atmosphérique, et reprendre ainsi sa couleur artérielle primitive.

L'acide carbonique, en effet, ne peut pas désoxider le sang, et comment pourrait-il se faire que le sang, une fois oxidé, pût, sans être désoxidé, être oxidé de nouveau une seconde, une troisième fois, et même aussi souvent qu'on le voudra? Cette objection est si grave, qu'elle semble plus que suffisante pour réfuter pleinement toute théorie qui prendra pour point de départ la combinaison chimique du sang avec l'oxigène.

Cependant, depuis que les expériences faites à diverses époques sur la respiration des animaux dans les gaz qui ne renferment point d'oxigène, et qu'à diverses époques H. Davy (1), Couteneeau et Nysten (2), Edwards (3), Collard de Martigny (4), J. Müller et Bergman (5) surtout, ainsi que Th. Bischoff (6) ont démontré qu'au moins une partie de l'acide carbonique respiré n'est pas le produit de l'oxidation; depuis, enfin, que Stevens (7), Hoffmann (8), Reid Canny (9), Th. Bischoff (10), Van Entschut (11) et moi (12),

(1) Gilbert's Annalen, Bd. 19, S. 308.

(2) Meckel's Archiv für physiologie, Bd. 3, S. 254.

(3) De l'influence des agents physiques sur la vie, p. 444.

(4) Magendie, Journ. de physiologie, t. X, p. 233.

(5) J. Müller. Handbuch der physiologie. édit. IV, t. I, p. 257.

(6) Commentatio de novis quibusdam experimentis chemico-physiologicis, p. 22.

(7) Philosoph. Transactions, 1835, p. II, p. 348.

(8) London medical Gazette, april 1833.

(9) The Lancet, may 1843.

(10) A. a. O.

(11) Dissertatio de respirationis chymismo, p. 105.

(12) Diese. Annalen, Bd. 10, S. 583.

Digitized by Google

nous avons constaté, par une voie directe, que l'acide carbonique se trouve à l'état libre dans le sang, il est tout-à-fait vraisemblable que l'acide carbonique ne se forme pas dans le poumon, mais bien plutôt dans les vaisseaux capillaires, et que l'on peut par conséquent adopter relativement au procédé de la respiration la troisième des opinions que nous avons énumérées, à savoir, que l'oxigène se combine en effet chimiquement avec le sang dans les poumons, mais que cette combinaison chimique est détruite dans les vaisseaux capillaires, et dégage ainsi à la fois à de l'eau et à de l'acide carbonique, ou du moins à de l'acide carbonique qui ne se combine plus chimiquement avec le sang, mais qui, seulement absorbé par lui, revient aux poumons et se dégage au contact de l'air.

En considérant les choses de ce point de vue, on verrait s'évanouir tout-à-fait la difficulté dont nous avons fait mention plus haut; on comprendrait que le sang, pour devenir noir, exige une autre cause que l'absorption de l'acide carbonique. Au reste, il n'existe aucune raison fondamentale qui contraigne d'accepter cette manière de voir; car, alors même que l'acide carbonique se produirait dans les poumons, il serait surprenant, si le sang ne renferme point d'acide carbonique, qu'il fût toujours en présence de ce gaz; on avait donc droit d'exiger qu'on s'appuyât d'autres preuves pour pouvoir affirmer que l'acide carbonique ne se forme pas dans les poumons, mais bien dans les vaisseaux capillaires.

Si maintenant on part des lois si connues de l'absorption établies par Dalton, et si l'on tient compte des modifications qui peuvent résulter de cette circonstance essentielle que le sang, dans les poumons, n'est pas en contact immédiat avec l'air, qu'il n'entre en relation avec lui que par l'intermédiaire de membranes, la mise en liberté de l'acide carbonique pourra reposer sur un des deux principes suivants : 1° il pourra arriver, si le sang s'oxide dans les poumons, que le sang oxidé ait, relativement à l'acide carbonique, un pouvoir absorbant moindre que le sang non oxidé, de telle sorte que l'acide carbonique, quelle que soit la pression qu'il supporte dans les poumons, se trouve éliminé par le changement chimique du sang. Il se pourrait, dans ce cas, que le sang artériel contînt une quantité d'acide carbonique très petite si on la compare à celle que renferme le sang veineux; il pourrait même se faire qu'il n'en renfermât point. Mais si, de fait, le pouvoir absorbant des deux sortes de sang, relativement à l'acide carbonique, n'était pas essentiellement différent, l'élimination de ce gaz pourrait, 2°, provenir de ce que le sang veineux, dans les vaisseaux capillaires, absorberait plus de gaz

Digitized by Google

acide carbonique qu'il n'en pourrait contenir sous la pression qu'il subit dans les poumons.

On ne peut opposer à cette assertion que, dans l'ouverture de la veine, il devrait se dégager de l'acide carbonique, ce qu'on n'aurait pas observé, car de fait il se dégage du gaz, mais en quantité très petite, parce que, comme nous le montrerons plus tard, même dans les poumons il se dégage peu de gaz en comparaison du sang qui les traverse, et parce que, pour que le gaz se dégage, il a besoin d'avoir avec l'air atmosphérique un contact plus étendu que celui qui a lieu dans l'ouverture de la veine.

Si, dans les poumons, il n'y a de mis en liberté que l'excédant d'acide carbonique qui ne peut être retenu par la pression actuelle, le sang artériel doit contenir tout le reste. Il fallait donc qu'on pût mettre l'acide carbonique en évidence dans les deux sortes de sang. C'est ce qui est arrivé, en effet, comme je l'ai montré dans un de mes précédents mémoires, et comme Van Entschut l'a constaté de son côté. Mais cette preuve ne suffit pas seule à démontrer que l'acide carbonique se forme dans les vaisseaux capillaires. En effet, si les deux sortes de sang peuvent absorber l'acide carbonique, tous deux en contiendraient, alors même qu'il se produirait dans les poumons. Mais du moins, s'il se produit dans les vaisseaux capillaires, le sang artériel doit en contenir moins que le sang veineux.

C'est, en effet, ce que Van Entschut a trouvé dans ses expériences. Il est vrai que les quantités de ce gaz qu'il a généralement retirées du sang sont très petites relativement à celles qu'il m'a été donné d'extraire; mais puisqu'il a toujours opéré de la même manière, il faut que les quantités qu'il a obtenues soient proportionnelles aux quantités réellement existantes dans le sang. Il ne m'avait pas été possible de répéter mes expériences dans le même temps et de traiter le sang de la même manière dans tous les cas, ce qui est cependant nécessaire pour obtenir la proportionnalité dont nous venons de parler. J'avais été contrarié par diverses circonstances, surtout par l'irrégularité du temps après lequel l'écume du sang se produit. J'ai dû, en conséquence, essayer de montrer d'une autre manière que la quantité d'acide carbonique absorbé est plus petite dans le sang artériel que dans le sang veineux.

J'étais parvenu, au moyen de la machine pneumatique, à constater la présence de l'oxigène dans les deux gaz.

Divers observateurs, dans ces derniers temps, n'ont pas été aussi heureux que moi. Ni Th. Bischoff, ni Van Entschut n'ont pu mettre l oxigène du sang en évidence, quoique le second de ces savants ait

Digitized by Google

employé à la fois une température élevée, le vide et l'hydrogène. Stevens et Hoffman ont affirmé qu'il y a de l'oxigène dans le sang artériel, mais ils ne l'ont prouvé en aucune manière. Il est vrai que les quantités d'oxigène que je suis parvenu à recueillir ont toujours été très petites, et il n'était pas impossible que la portion absorbée de ce gaz ne jouât aucun rôle dans les phénomènes de la respiration, puisqu'il se trouve de l'oxigène même dans le sang veineux. En attendant, la découverte de l'oxigène dans le sang établirait qu'il fallait, pour expliquer la respiration, donner la préférence à la quatrième des opinions que nous avons rappelées, et suivant laquelle l'oxigène aspiré ne s'unirait pas chimiquement au sang, mais serait seulement absorbé par lui pour être entraîné dans les vaisseaux capillaires, et servît à l'oxidation de certaines substances. Cette oxidation faite, l'acide carbonique serait absorbé par le sang en place de l'oxigène, et reviendrait avec lui au poumon, d'où il se dégagerait au contact de l'air atmosphérique. Alors une nouvelle portion d'oxigène serait absorbée, et les phénomènes recommenceraient dans le même ordre.

Si les choses se passent ainsi, le sang artériel doit contenir plus d'oxigène et moins d'acide carbonique que le sang veineux. Et puisque toutes les expériences s'accordent à constater que l'acide carbonique exhalé est sensiblement égal en volume à l'oxigène aspiré, il faut que dans le sang veineux une partie de l'oxigène soit remplacée par un volume sensiblement égal d'acide carbonique.

Si l'on voulait démontrer *à posteriori* cette égalité, il faudrait isoler toute la quantité d'oxigène et d'acide carbonique que les deux sortes de sang contiennent, ce qui n'est pas possible. Mais si dans le sang veineux l'oxigène est remplacé par un volume égal d'acide carbonique, il faut que le rapport entre les quantités des deux gaz contenues dans l'un et l'autre sang soit différent. Je me suis efforcé, en conséquence, d'établir ce rapport. J'ai extrait au moyen de la machine pneumatique une certaine quantité d'air du sang tant artériel que veineux pris chez divers animaux, et après que je me fus assuré par de nombreuses expériences que la quantité d'oxigène comprise dans le sang veineux était au plus d'un quart ou d'un cinquième, pendant que dans le sang artériel le volume de l'oxigène est au moins le tiers ou même la moitié du volume total, je crus, bien que la quantité totale des deux gaz renfermés dans le sang reste inconnue, qu'il m'était permis de regarder comme démontré que l'absorption coopère substantiellement à la respiration, de telle sorte que ce phénomène repose, sinon en totalité, du moins en grande partie sur l'absorption.

Digitized by Google

Je suis arrivé depuis à donner plus de consistance à cette conclusion en montrant que la quantité d'acide carbonique que renferme le sang veineux est le tiers et presque la moitié de son volume, et, autant qu'on peut le déduire des données précédentes, que cette quantité suffit à la production totale de la somme d'acide carbonique respirée par un homme adulte.

Cette manière d'envisager les phénomènes, quoiqu'elle n'ait pas manqué de contradicteurs, a trouvé du crédit auprès des plus célèbres physiologistes. M. Gay-Lussac (1) cependant, de l'Académie des sciences de Paris, a publié récemment la critique de mon premier travail, qui a déjà huit années de date. Suivant cette critique, qui ne contient en réalité aucune expérience nouvelle, la théorie de la respiration que je viens de rappeler, et qui est la donnée fondamentale de mon ancien mémoire, ne reposerait sur aucune base expérimentale solide; bien plus, je l'aurais appuyé d'expériences qui prouveraient le contraire de ce que je prétendais démontrer.

Qu'il me soit permis de discuter quelque peu ici la valeur de cette critique.

M. Gay-Lussac ne dit pas un seul mot du mode de démonstration employé par moi, et que je viens de rappeler; il se borne seulement à calculer de nouveau mes expériences, et prétend revenir de la quantité de gaz dégagé au volume du sang, quoiqu'il soit évident, par la description que j'ai donnée de chaque expérience, que la quantité de gaz enlevée au sang était tantôt plus grande, tantôt plus petite, et bien que je l'eusse dit en termes exprès dans la communication que j'ai faite de mes expériences (*Annales de Poggendorff*, vol. 40, p. 600). Si, du reste, les quantités de gaz obtenues dans les diverses expériences ne sont pas pleinement concordantes, cela tient à ce que l'introduction ci-dessus décrite de l'air dans le tube vissé n'a pas pu être répétée le même nombre de fois dans tous les essais, parce que le temps pendant lequel l'écume se formait variait d'un essai à l'autre.

M. Gay-Lussac se fait à lui-même l'objection que la deuxième partie seulement de la quantité d'acide carbonique que le sang contient lui a été enlevée; mais, poursuit-il, il n'en faut pas moins admettre que les portions de gaz obtenues par M. Magnus sont proportionnelles aux quantités totales de ces mêmes gaz contenues dans les diverses sortes de sang. Il importe de constater avant tout que toutes les conclusions de M. Gay-Lussac reposent sur cette assertion.

(1) Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. XVIII, p. 546; et Annales de chimie et de physique, 3e sér., t. XI, p. 5.

Digitized by Google

Elle sera vraie dans la supposition que l'air a été soutiré du sang dans les mêmes conditions. Mais il est évident par le passage du mémoire que je viens de transcrire que ce n'est pas là le cas. Voici, en effet, comment l'on procédait : on produisait au-dessus du sang un espace vide ; les gaz qui avaient rempli ce vide étaient transvasés ; on faisait ce vide de nouveau et ainsi de suite, tant qu'il apparaissait de l'écume sur le sang. Il est donc bien certain que les circonstances dans lesquelles le gaz se dégageait ne sont pas identiquement égales. Et d'ailleurs un calcul bien simple prouverait que si un fluide exhale divers gaz absorbés par lui, les proportions relatives des gaz ne seront pas les mêmes pour la première émission que pour les suivantes. Personne ne le sait mieux que M. Gay-Lussac, puisqu'il l'a constaté lui-même par les expériences qu'il cite dans la note critique dont il est ici question, et dans les expériences qu'il fit autrefois avec M. de Humboldt sur les quantités d'oxigène et d'azote absorbées par l'eau dans son contact avec l'air atmosphérique.

Il est vrai que dans ces expériences on extrayait le gaz en faisant bouillir l'eau ; mais n'est-il pas évident que faire bouillir l'eau n'est rien autre chose que de diminuer la pression à laquelle les gaz étaient soumis (1)? On ne peut dès lors comprendre comment M. Gay-Lussac peut affirmer que les quantités d'acide carbonique obtenues dans les diverses expériences sont toujours proportionnelles aux quantités absolues de gaz renfermées, quand de fait les volumes obtenus sont le résultat de six et quelquefois dix ou douze remplissages de l'espace vide.

Mais si cette prétendue proportionnalité n'existe pas, la base fondamentale sur laquelle repose la critique de M. Gay-Lussac s'écoule, car il ne lui reste plus aucun moyen de déduire des expériences les quantités de gaz contenues dans des volumes égaux de sang.

(1) Ces messieurs ont trouvé, en effet, lorsque l'air qui se dégage par l'ébullition de l'eau de Seine est recueilli en portions séparées, que les quantités relatives des divers gaz étaient données par le tableau suivant :

Portion.	Oxigène.	Azote.
1re	23,7	76,3
2e	27,4	72,6
3e	30,2	69,8
4e	32,5	67,5

Journal de physique, par de La Mettrie, t. LX, p. 160; et Gilbert's Annalen, Bd. 20, S. 132.

Digitized by Google

M. Gay-Lussac prend en outre la moyenne des expériences qu'il a calculées; cette manière de procéder ne semble pas tout-à-fait rationnelle, parce que le sang pris d'un seul et même animal dans divers temps est nécessairement différent, surtout lorsque, comme dans les expériences en question, on a fait peu de jours auparavant une saignée copieuse; la différence sera bien plus grande encore si le sang a été pris sur divers individus; mais en ne tenant pas même compte de cette observation, il est évident que si, pendant qu'on expérimente avec le sang veineux, il arrive accidentellement que la quantité de gaz exhalée du sang soit dans deux expériences plus faible qu'elle ne l'est communément, la somme de gaz obtenue dans l'ensemble des essais qui avaient le sang veineux pour objet, devrait être moindre relativement à la masse de sang employée qu'elle ne l'aurait été si l'on avait opéré sur le sang artériel. Une moindre quantité de sang renferme d'ailleurs bien certainement une quantité plus petite d'acide carbonique. La somme de sang artériel, tant de veau que de cheval, pris sur divers individus, employée par moi dans mes recherches, calculée comme l'a fait M. Gay-Lussac, donnerait un total de 608 centigrammes, et la quantité de gaz dégagée de ce sang serait 63,4 centigrammes, ou 10,43 pour cent du sang employé, tandis que la somme du sang veineux formerait 863 centigrammes auxquels on aurait enlevé 8,08 pour cent de gaz. Et l'on ne devrait pas être surpris de voir que la quantité d'acide carbonique contenue dans les deux gaz, ainsi calculée, se trouvât plus forte pour le sang artériel que pour le sang veineux. Or, le résultat ne serait sans aucun doute qu'accidentel ou fortuit, car on aurait pu obtenir beaucoup plus de sang veineux. Si, par conséquent, on concluait de ces expériences que le sang veineux contient moins d'acide carbonique que le sang artériel, on se tromperait évidemment, car elles ne doivent ni ne peuvent rien apprendre sur le rapport de la quantité réelle de gaz au sang employé; elles indiquent seulement que dans le sang artériel l'oxigène est dans une proportion moindre, relativement à l'acide carbonique, que dans le sang veineux. C'est aussi ce qu'elles démontrent réellement; car alors même que l'on tiendrait compte à la fois de toutes les expériences, comme l'a fait M. Gay-Lussac, on trouverait :

Sang artériel.

Acide carbonique,	39,5	ou	62,3 p. c.
Oxigène,	14,7		23,2
Azote,	9,2		14,5
	63,4		100,0

Digitized by Google

Sang veineux.

Acide carbonique,	47,5	ou	71,6 p. c.
Oxigène,	10,1		15,3
Azote,	8,7		13,1
	66,3		100,0

Il est d'autant plus étonnant que M. Gay-Lussac ait oublié de mentionner ce résultat, que j'ai dit expressément dans mon mémoire, p. 600 : « Il ressort de cette table que, pour le sang artériel, l'acide carbonique est en proportion plus grande que dans le sang veineux. »

Ce n'est pas assez pour moi d'avoir montré ce qu'on doit penser de cette prétendue proportionnalité sur laquelle repose toute la critique du savant académicien, je demande qu'on tienne compte aussi des remarques suivantes.

M. Gay-Lussac me reproche encore d'avoir attribué principalement la variation de couleur du sang veineux à la perte d'acide carbonique qui a lieu dans le poumon. Il dit que deux raisons fondamentales l'empêchent de partager mon opinion. La première, qu'il n'est pas prouvé que le sang veineux perde de l'acide carbonique en arrivant aux poumons : or, on ne peut révoquer ce fait en doute, puisqu'il est démontré que le rapport de l'acide carbonique à l'oxigène est plus grand dans le sang veineux que dans le sang artériel. La seconde raison serait que si de fait il se dégage réellement de l'acide carbonique dans les poumons, la plus grande portion de ce gaz reste néanmoins dans le sang artériel, et que, par suite, on ne pourrait expliquer de cette manière une si remarquable variation de couleur. Personne n'est plus que moi de cet avis ; car, après avoir rappelé que le sang, par le dégagement d'acide carbonique, est devenu plus éclatant, j'ai ajouté cette phrase :

« Jamais certainement le sang veineux, par l'élimination de l'acide carbonique, ne prendra le rouge étincelant du sang artériel ; mais il nous semble que l'absorption de divers gaz doive produire des changements différents de couleur. Il est par suite vraisemblable que la couleur rouge du sang artériel ne provient pas seulement du dégagement de l'acide carbonique, mais surtout de l'absorption du gaz oxigène. »

Les études intéressantes de M. Péligot relatives à l'action de l'azote sur les sels de protoxide de fer n'étaient pas encore connues. Or, ces études donnent un bien plus grand degré de certitude à l'opinion

Digitized by Google

qui affirme que la couleur des fluides peut changer du tout au tout par suite de l'absorption d'un gaz. Il est difficile de deviner pourquoi M. Gay-Lussac néglige absolument cette cause essentielle du changement de couleur, et s'arrête à cette seule circonstance, qu'après avoir observé que le sang veineux devenait plus éclatant par l'abandon de l'acide carbonique, j'ai assigné ce fait comme une des causes qui concourent au changement de couleur.

Ainsi que je l'ai déjà rappelé, j'ai démontré autrefois, autant du moins que les faits sur lesquels je me suis appuyé le permettent, que la quantité d'acide carbonique renfermé dans le sang suffit à produire toute la somme d'acide carbonique expirée par un homme adulte M. Gay-Lussac va plus loin : il calcule, en partant des suppositions que nous avons déjà relevées, quelle quantité d'oxigène absorbé devrait contenir le sang artériel.

De son calcul, il faudrait conclure que ce même sang ne devrait pas seulement renfermer un volume d'oxigène égal au volume d'acide carbonique expiré, mais encore un tiers de plus pour rendre compte de la quantité de vapeur d'eau entraînée par l'aspiration ; il en résulterait que le volume de l'oxigène aspiré serait d'un tiers plus considérable que celui de l'acide carbonique aspiré, ce qui est en contradiction avec toutes les expériences qui ont le phénomène de la respiration pour objet.

Il est évident aussi que l'on aurait dû ne pas oublier que les substances séparées dans les vaisseaux capillaires n'ont pas seulement besoin, pour se former, de carbone et d'hydrogène, mais encore d'oxigène.

La composition connue des gaz aspirés et expirés prouve que ces substances contiennent toutes deux assez d'oxigène pour former de l'air avec l'hydrogène, si cette formation n'avait pas déjà eu lieu dans les vaisseaux capillaires.

Par un second calcul reposant sur de nouvelles suppositions, M. Gay-Lussac est arrivé à ce résultat, que le sang veineux dégage dans la respiration une quantité d'acide carbonique égale aux 13 centièmes de son volume, et qu'il se peut par conséquent que ce sang renferme 17 p. c. d'acide carbonique. L'illustre académicien n'en dit pas moins : « Ces 19 p. c. sont le minimum d'acide carbonique que le sang veineux doit renfermer, et puisque le sang artériel contient lui-même de l'acide carbonique, ce minimum doit être la différence entre les quantités de ce gaz contenues dans les deux sortes de sang. » Il m'est impossible de comprendre comment il a pu tenir ce langage après qu'il a été démontré directement que la différence d'acide carbonique des deux sortes de sang avait pour

Digitized by Google

minimum 13 p. c., et que par suite le minimum de gaz renfermé dans le sang artériel doit être de 4 p. c.

M. Gay-Lussac arrive, par le premier calcul, à ce résultat, que le sang artériel, par son contact avec l'air atmosphérique, absorbe un volume d'oxigène représenté par 22,45, c'est-à dire qu'il absorbe 24,2 fois plus de ce gaz que l'eau pure dans les mêmes circonstances.

Alors même que, comme l'affirme M. Gay-Lussac, cette prodigieuse solubilité du sang ne serait pas impossible en elle-même, il aurait fallu au moins la démontrer ou la rendre vraisemblable. Je me suis efforcé de remplir cette lacune, et je vais, dans ce qui suit, décrire les expériences que j'ai entreprises dans ce but. Mais je veux rappeler auparavant qu'il résulte de ce qui précède :

1° Que la prétendue proportionnalité admise par M. Gay-Lussac entre les portions d'acide carbonique mise en liberté dans mes expériences, et la quantité totale de cet acide contenue dans les diverses sortes de sang, n'a certainement pas lieu, et que par conséquent les résultats qu'il a déduits de cette hypothèse sont tout-à-fait inadmissibles ;

2° Qu'il résulte invariablement de ces expériences que l'acide carbonique absorbé joue un rôle dans la respiration, puisqu'elles prouvent que cet acide se trouve dans le sang veineux en proportion plus grande relativement à l'oxigène que dans le sang artériel ;

3° Que les calculs que M. Gay-Lussac a faits sur les quantités d'acide carbonique et d'oxigène contenues dans le sang ne peuvent en aucune manière être considérés comme exacts.

En terminant sa critique, M. Gay-Lussac rapporte une expérience de M. Magendie dont l'effet serait de confirmer de nouveau l'opinion émise par moi sur la respiration ; car elle prouve qu'il y a dans le sang veineux, même par rapport à la quantité de sang, plus d'acide carbonique absorbé que dans le sang artériel, puisque dans la première sorte de sang il y a 78 p. c. de ce gaz, tandis qu'il n'y a que 66 p. c. dans le second.

J'arrive maintenant à la détermination du pouvoir absorbant du sang relativement à l'oxigène.

Puisque le sang, soit artériel, soit veineux, contient déjà de l'oxigène absorbé, il ne faut pas songer à déterminer le pouvoir absorbant en mesurant le volume de ce gaz que le sang peut encore admettre dans son sein. Mais si cette absorption suit les lois bien connues de Henry ou de Dalton, c'est-à-dire si le sang absorbe toujours un volume de ce gaz proportionnel à la pression qu'il subit actuellement, on pourra par un moyen facile déterminer son coef-

Digitized by Google

ficient d'absorption. Je désigne sous ce nom de coefficient d'absorption le volume constant du gaz absorbé sous diverses pressions, déduit du volume du fluide absorbant pris pour unité.

Il suffit, en effet, en partant de ces lois, de mettre en contact avec le gaz le sang dont on veut déterminer le coefficient d'absorption, et d'observer la pression à laquelle se trouve le gaz restant quand l'absorption est terminée. Si l'on met ensuite ce même fluide en contact avec un espace rempli d'un autre gaz, une partie du gaz primitivement absorbé se répandra dans cet espace, et il y aura en définitive le même volume de gaz absorbé; ce gaz seulement se trouvera soumis à la pression exercée dans cet espace par le gaz qui le remplit actuellement. Si maintenant on détermine la quantité de ce dernier gaz, on connaîtra facilement le volume de la portion absorbée, et l'on pourra calculer immédiatement le coefficient d'absorption.

Désignons par α ce coefficient, et par p la pression sous laquelle le gaz a été primitivement absorbé; la quantité de gaz absorbé, mesurée par le volume du fluide considéré comme unité, et sous l'unité de pression, sera dès lors αp. Appelons de plus R l'espace rempli par le second gaz ou même l'espace vide mis de nouveau en contact avec le fluide, et p_1 la pression exercée dans cet espace par le gaz dégagé, de sorte que la quantité de ce gaz soit Rp_1; en vertu de la loi de Dalton, le volume restant de gaz absorbé sous cette même pression p sera α; par suite, le volume αp remplit actuellement l'espace $\alpha + R$ sous la pression p_1; l'on a par conséquent :

$$(\alpha + R)\, p_1 = \alpha p,$$

d'où l'on déduit :

$$\alpha = \frac{R p_1}{p - p_1}.$$

Cette méthode est d'une application tout-à-fait générale, et elle conduit également à la détermination des divers coefficients d'absorption d'un même fluide relativement aux divers gaz.

Elle m'a conduit de la manière suivante à la détermination des différents coefficients d'absorption du sang.

Le sang était agité au contact de l'air atmosphérique qu'on renouvelait sans cesse, de manière qu'il fût constant que l'oxigène et l'azote étaient absorbés par le sang sous la pression atmosphérique actuelle. Le sang était ensuite placé dans un vase, muni à l'un de ses orifices d'un robinet en fer, et fermé à l'autre d'un bou-

Digitized by Google

chon à l'émeri ; ce vase d'ailleurs renfermait du mercure. On débouchait le vase dans le mercure, et on le remplissait d'acide carbonique qui chassait le mercure. On fermait de nouveau avec le bouchon l'orifice toujours plongé dans le mercure, on retirait le gaz et on l'agitait. — Pour déterminer la quantité dégagée d'oxigène et d'azote, on prenait un second vase entièrement rempli de mercure, également fermé par un robinet de fer, on le vissait sur le premier vase, puis on ouvrait les deux robinets. Le mercure alors tombait du vase supérieur, et l'air venait occuper sa place. Dès que toute cette quantité d'air était réunie, on fermait le robinet et l'on dévissait le vase. On faisait absorber l'acide carbonique par de la potasse caustique ; on mesurait le gaz restant et on le faisait détoner avec de l'hydrogène ; le reste donnait le volume cherché d'azote.

J'ai fait de cette manière une série convenable d'expériences. Elles ne m'ont pas conduit à des nombres parfaitement identiques, mais elles s'accordent autant qu'on pouvait l'espérer en agissant sur un fluide dont la composition est aussi variée que celle du sang.

Si cependant, en partant du coefficient d'absorption ainsi obtenu, on calcule la quantité d'oxigène que le sang doit absorber sous la pression à laquelle il se trouve dans les poumons, cette quantité ne suffira pas pour établir l'opinion que tout l'oxigène aspiré demeure absorbé dans le sang. Il ne faut pas oublier que le coefficient d'absorption ainsi déterminé n'est exact qu'autant que l'absorption des gaz par le sang suit les lois de Dalton. Or, j'ai des raisons de croire que ce n'est pas le cas, et j'ai dû dès lors entreprendre une nouvelle série d'expériences que je vais décrire.

Le sang était agité avec une portion sans cesse renouvelée d'air atmosphérique, puis transporté dans un vase entièrement rempli de mercure et fermé par un robinet de fer. On vissait ce premier vase sur un second, muni aussi d'un robinet de fer, et rempli d'acide carbonique. Quand on ouvrait le robinet de communication des deux vases, le mercure tombait dans le vase inférieur ; les vases étaient ensuite séparés, et le sang était agité au contact de l'acide carbonique. On vissait plus tard sur le vase renfermant le sang un nouveau vase entièrement rempli de mercure, dans lequel le gaz se rassemblait. Cette première opération terminée, on agitait encore le sang au contact du nouvel acide carbonique ; on réunissait le gaz restant au premier gaz obtenu, et l'on répétait plusieurs fois la même manipulation. On éprouvait enfin le gaz ainsi obtenu par les procédés d'absorption et de détonation indiqués. Je pouvais espérer de pouvoir déterminer de cette manière, sinon toute la quantité de gaz absorbé, au moins une portion notable de ce gaz.

Digitized by Google

Quelque simples que soient en elles-mêmes ces expériences, il me fut impossible d'abord de les réaliser, parce que le temps qui doit s'écouler jusqu'à ce que l'écume produite par l'agitation ait disparu est tellement long, que le sang commençait à se décomposer avant que l'expérience totale fût achevée. Plus tard, j'ai appris à échapper à ce grave inconvénient en abritant le sang sous une goutte d'huile qui se répandait sur sa surface; l'écume alors se dissipait rapidement.

Avant de rapporter les résultats auxquels cette méthode m'a conduit, je dois rappeler que chaque fois que j'employais du gaz acide carbonique, je l'éprouvais immédiatement auparavant en en mettant une certaine quantité en contact dans un vase particulier, avec de la potasse caustique, pour m'assurer qu'il était complétement absorbé. Comme on pourrait aussi élever le soupçon que dans cette multiplicité de vissements et de dévissements des vases on pouvait donner accès à l'air atmosphérique, je dirai pour le combattre que le canal des robinets était tellement étroit, que le mercure, en les remplissant toujours, faisait l'office de soupape; j'ajouterai qu'avant chaque expérience j'éprouvais la bonté des robinets, que je les ai tenus toujours plongés dans le mercure, de sorte qu'il m'eût été facile d'apercevoir la moindre bulle d'air qui aurait pu s'insinuer dans les vases; je dirai enfin que j'ai eu la précaution de m'assurer de la sûreté de la méthode par une contre-épreuve dans laquelle, au lieu de sang, j'employais de l'eau agitée au contact de l'air atmosphérique. J'ai trouvé ainsi que l'eau contenait 2,35 p. c. de gaz, que ce gaz renfermait 0,61 ou 26 p. c. d'oxigène, 1,74 ou 74 p. c. d'azote. Or, M. Gay-Lussac énonce que, d'après ses expériences qu'il fit avec M. de Humboldt, l'eau en contact avec l'air renfermait 1/36 ou 2,778 p. c., ou 0,926 d'oxigène, et 1,85 d'azote. Cette comparaison prouve suffisamment que la méthode employée par moi est bonne, et ne conduit certainement pas à des nombres trop grands.

Les expériences souvent répétées que j'ai faites, d'après cette méthode, avec du sang de veau, de bœuf, du cheval, m'ont donné des résultats sensiblement concordants, et m'ont prouvé que le volume de l'oxigène renfermé dans ces diverses sortes de sang n'est ni inférieur à 10 p. c., ni supérieur à 12,5 p. c. du volume du sang, et que la quantité d'azote est comprise entre 1,7 et 3,3 p. c., quand on ramène tout à la température de 0° et à la hauteur moyenne du baromètre.

Le rapport dans lequel l'oxigène et l'azote se trouvent dans le gaz absorbé par le sang nous fournit une preuve directe de ce fait

Digitized by Google

important, que l'air extérieur, dans mes expériences, n'a pas pénétré dans les vases ; car, s'il en avait été autrement, les quantités trouvées des deux gaz auraient été, l'une par rapport à l'autre, ce qu'elles sont dans l'air atmosphérique, tandis que, dans tous mes essais, la quantité d'oxigène a été trois fois au moins plus forte que la quantité d'azote.

Quoique la différence entre 10 et 12,5 p. c. ne soit pas insignifiante, il doit cependant paraître surprenant que mes expériences s'accordent si bien ensemble, surtout parce que, comme je l'ai déjà remarqué, elles ne donnent pas les quantités absolues de gaz absorbé, et plus encore parce qu'elles auraient dû, ce semble, donner d'autant plus de gaz que l'on a plus souvent renouvelé le gaz acide carbonique en contact avec le sang. C'est ce qui a effectivement lieu ; mais, après trois ou quatre renouvellements, l'augmentation de gaz était si petite, qu'elle était comparable aux erreurs d'observation. Mes expériences, d'ailleurs, ont été faites dans des circonstances à peu près semblables. J'opérais ordinairement sur 400 centigrammes de sang, et il m'est arrivé rarement d'en employer moins.

On ne doit pas opérer sur une quantité plus petite, parce que la quantité de gaz obtenue serait trop insignifiante. Le volume de l'acide carbonique agité n'a jamais été inférieur au volume du sang ; on ne peut pas en employer une quantité beaucoup plus grande, parce qu'autrement les vases qui doivent être remplis de mercure n'auraient été manïés que très difficilement, ils se seraient trop facilement brisés. Leur capacité était déjà de 700 centigrammes environ ; le verre dont ils étaient formés était très fort et très solide ; ils avaient une forme cylindrique à col étroit, et je les avais divisés en centimètres cubes.

La quantité d'oxigène que le sang, en conséquence de mes expériences, peut absorber, est, comme je le montrerai encore plus tard, plus que suffisante pour faire admettre que la quantité de gaz aspiré peut être tout entière absorbée par le sang. Mais on pouvait douter encore que le sang artériel contînt autant d'oxigène que le sang agité souvent avec l'air atmosphérique, et si les quantités de gaz obtenues ne sont pas seulement une faible portion de l'oxigène réellement absorbé.

Pour résoudre ce doute, j'ai modifié mes expériences de telle sorte que le sang étant d'abord agité avec une quantité d'acide carbonique toujours renouvelée, la quantité d'oxigène et d'azote absorbée était éliminée. Pour cela, le sang, par les procédés décrits, était mis plusieurs fois en contact avec des quantités déterminées d'air atmosphérique ; le volume d'air restant était de nouveau mesuré avec soin, ainsi que les proportions relatives d'oxigène

Digitized by Google

et d'azote qu'ils renfermaient; on obtenait ainsi la quantité d'oxigène et d'azote absorbée par le sang.

On devait s'attendre à ce que les résultats déduits de cette nouvelle série d'expériences s'accorderaient d'autant moins qu'il est très difficile de chasser, en le traitant par l'acide carbonique, tout l'oxigène et l'azote absorbés par le sang, et que d'ailleurs les quantités obtenues de ces gaz sont toujours très petites en comparaison de la quantité de gaz employée avec laquelle elles se mélangent, et dont on ne peut les séparer que par une analyse commune, ce qui entraîne des erreurs inévitables. Malgré tout cela, cependant, ces expériences prouvent que la quantité d'oxigène réellement contenue dans le sang ne surpasse que d'une quantité très petite celle que l'on éliminait par l'action de l'acide carbonique, car elles conduisirent à cette conclusion, que le sang renfermait au moins 10, au plus 16 p. c. de son volume de gaz oxigène. Je rapporterai ici les résultats d'une de ces expériences, parce qu'elle donnera lieu à quelques remarques importantes.

J'agitai du sang de veau d'abord au contact de l'air atmosphérique, puis au contact de l'acide carbonique. Je trouvai ainsi qu'il avait donné 11,6 p. c. d'oxigène, tandis qu'il avait absorbé 154 p. c. d'acide carbonique.

Le sang fut ensuite agité avec une proportion déterminée d'air atmosphérique; il absorba 15,8 d'oxigène, et rendit 138,4 d'acide carbonique.

Je l'agitai enfin avec de l'acide carbonique, et il rendit encore 9,9 d'oxigène en absorbant 92,1 d'acide carbonique.

Il résulte de cette expérience que presque tout l'oxigène sucé par le sang se dégage par l'agitation dans l'acide carbonique, et ce résultat est la preuve la plus frappante de ce fait, que l'oxigène, loin d'être chimiquement combiné avec le sang, est simplement absorbé par lui.

Pour séparer une très petite quantité d'oxigène, il fallait, dans ces expériences, employer une très grande quantité d'acide carbonique, et en même temps une grande quantité de ce second gaz était dégagée par l'absorption d'une petite quantité du premier. Il en est tout autrement dans la respiration, où le volume de l'acide carbonique expiré est toujours sensiblement égal au volume d'oxigène absorbé.

La raison dernière de cette différence se trouve dans le fait que le sang veineux contient bien moins d'acide carbonique que le sang plusieurs fois agité au contact de ce dernier gaz, sang que je pourrais désigner sous le nom de sang veineux artificiel. On peut aussi con-

Digitized by Google

stater cette différence, soit par la différence de couleur, car ce dernier sang est plus sombre en couleur que le sang veineux, soit aussi par la comparaison des quantités d'acide carbonique obtenues dans ces dernières expériences avec celle que, dans mes premières expériences sur le sang veineux, j'avais fait dégager par l'emploi du gaz hydrogène. Il faut encore faire entrer en considération que, dans les expériences auxquelles je fais allusion, l'acide carbonique, aussitôt qu'il avait absorbé de l'oxigène, était remplacé par de l'acide pur, de telle sorte que le sang était toujours en contact avec de l'acide carbonique pur, et que pour l'élimination de l'acide carbonique on employait toujours de l'air atmosphérique pur, tandis que dans la respiration l'air des poumons renferme constamment de l'acide carbonique presque en aussi grande proportion que l'air expiré, c'est-à-dire 4 p. c. de son volume.

Il ne faut pas enfin oublier la grande différence qui existe entre le procédé de la respiration et ma méthode d'expérimentation, d'autant plus que le sang dans les poumons n'est pas en contact immédiat avec l'air, mais qu'il communique avec lui par l'intermédiaire, des membranes des cellules du poumon et des vaisseaux capillaires ; de sorte que l'échange du gaz n'a lieu que par l'entremise du fluide qui remplit ces membranes, et que par conséquent le pouvoir absorbant du sang est modifié par le coefficient d'absorption de ces membranes.

On ne peut pas non plus, dès lors, admettre, comme l'a fait M. Valentin dans son *Traité de physiologie*, p. 560, que cet échange suive les lois de la diffusion ; sous ce nom de loi de diffusion, on entend la loi qui préside à la succion de deux gaz à travers une paroi membraneuse. Ces membranes sont poreuses sans doute, mais aussi sont remplies de fluide : or, le fluide, dont le pouvoir dissolvant est elles différent pour les différents gaz, modifiera l'échange des gaz.

Cette influence du fluide explique le fait, observé depuis longtemps, que l'acide carbonique se dégage aussi facilement à travers une membrane animale que l'air atmosphérique. Il y a plus : les lois de la diffusion président à l'échange qui a lieu entre deux gaz existant séparément à l'état de fluide aériforme. Or, dans la respiration, cet échange s'opère entre l'air atmosphérique et un gaz absorbé par le sang.

Les expériences que je viens de rapporter montrent que le sang peut absorber une fois et demie son volume d'acide carbonique. J. Davy, Mitscherlich, Gmelin, Tiedemann et Entschut étaient arrivés à la même conclusion. Elles prouvent de plus que le sang peut enlever à l'air atmosphérique 18 ou 12 1/2 p. c. d'oxigène,

Digitized by Google

c'est-à-dire un volume de gaz dix ou douze fois plus grand que celui qui serait absorbé par l'eau dans les mêmes circonstances. Ce qui précède prouve assez que ces chiffres 10 ou 12 1/2 p. c. expriment le plus grand volume de ce gaz que le sang puisse absorber; il est vraisemblable cependant qu'une plus grande quantité d'oxigène est absorbée dans les poumons. En effet, l'absorption dépend, entre autres circonstances, de la surface de contact qui sépare le fluide du gaz absorbé; voilà pourquoi aussi dans mes expériences il était indispensable d'agiter le sang au contact du gaz. Si maintenant on réfléchit à ce fait, que dans les poumons les vaisseaux capillaires sont en continuel contact avec les cellules pleines d'air, et que ces vaisseaux sont tellement étroits que les globules du sang ne peuvent y passer que l'un après l'autre, on comprendra qu'il y a là entre l'air et le sang, ou les membranes humides qui le contiennent, une surabondance de contact qu'il est tout-à-fait impossible de réaliser en agitant le sang dans une certaine masse de gaz. Voilà pourquoi la quantité d'oxigène renfermée dans le sang artériel peut dépasser 10 ou 12,5 p. c., mais ne peut pas être inférieure à 10 p. c.

J'ai fait, en suivant la méthode précédemment décrite, deux expériences sur le sang artériel de deux chevaux déjà fort avancés en âge. J'obtins par l'agitation avec le gaz acide carbonique, pour le sang du premier de ces chevaux, 10,5 d'oxigène, 2,0 d'azote; pour le sang du second 10, d'oxigène, 3,3 d'azote; d'où il résulte que le sang de cheval contient au moins ces quantités de gaz.

Si maintenant l'on admet que le sang d'homme en renferme la même quantité, il restera à expliquer comment ce résultat s'accorde si peu avec ce que l'on sait de la quantité d'oxigène qu'un homme aspire dans un temps donné, ainsi qu'avec la quantité de sang qui dans ce même temps traverse les poumons.

Dans mon précédent traité, pour arriver au calcul de la quantité d'acide carbonique expiré, j'avais admis comme plus probable, avec J. Müller et H. Davy, qu'un homme adulte expire dans une minute 13 pouces cubiques d'acide carbonique, et que par conséquent il aspire dans le même temps la même quantité à peu près d'oxigène. J'avais fait un pas de plus: j'avais supposé, avec J. Müller, que 10 livres de sang traversent le poumon dans ce même temps. Il fallait donc que ces 10 livres, qui constituent 250 pouces cubes, absorbassent 13 pouces cubes ou 5,2 p. c. d'oxigène par minute, c'est-à-dire la moitié à peu près de ce qu'absorbait le sang de cheval dans les expériences qui précèdent.

M. Gay-Lussac, dans sa critique, évalue la quantité d'oxigène absorbée par le sang à 14,97 p. c. de son volume. Mais pour établir

Digitized by Google

ce chiffre, il suppose, comme nous l'avons dit, que le sang absorbe un tiers de plus de gaz oxigène qu'il n'émet d'acide carbonique. Il suppose encore que chaque pulsation correspond à la circulation d'une once de sang, de sorte que 5 livres seulement de sang traverseraient le poumon dans une minute, pendant que J. Müller admet que deux et même trois onces de sang sont poussées par le cœur dans les artères. M. Gay-Lussac, pour justifier sa supposition, s'appuie même de mon témoignage : moi aussi, dans mon premier travail, je n'aurais parlé que d'une once de sang; mais l'illustre savant oublie que j'avais fait un instant cette supposition pour prouver que, même dans ces conditions défavorables, la quantité trouvée d'acide carbonique suffirait à expliquer la quantité expirée de ce gaz, et que j'ai dit expressément dans le même passage qu'une quantité largement double de sang traverse les poumons. Pour me réfuter, M. Gay-Lussac s'attache aux nombres que j'ai admis seulement comme étant des limites possibles à la rigueur, mais qui, dans le fait, sont cinq fois au moins trop petits. Si M. Gay-Lussac avait, comme je l'ai fait autrefois, pris pour base de ses calculs une quantité double de sang; s'il n'avait supposé, contradictoirement à toutes les expériences, que le sang exhale un tiers de plus d'oxigène absorbé que d'acide carbonique, il serait sans aucun doute arrivé de son côté à ce résultat que le sang absorbe plus de 5 p. c. de son volume.

M. Valentin, dans son *Traité élémentaire de physiologie*, admet comme donnée déduite récemment des expériences faites par lui et par Brunner, sur la composition de l'air expiré, qu'un homme, pendant qu'il expire en moyenne 346,34 p. c. ou 17,46 pouces cubiques d'acide carbonique, aspire 406,68 centigrammes ou 20,50 pouces cubiques d'oxigène par minute, ce qui s'accorde avec les anciennes observations d'Allen et de Pépy, comme aussi avec les recherches nouvelles d'Andral et de Gavaret. Mais M. Valentin a aussi trouvé que dans chaque pulsation du cœur, 5,3 onces de sang sont, en moyenne, chassés à travers les poumons, ce qui donne pour chaque minute 23,2 livres, c'est-à-dire à peu près 580 pouces cubiques. En partant de ces nombres, on conclurait que le sang absorbe seulement 3,5 p. c. de son volume d'oxigène.

Quels que soient ceux de ces calculs qu'on prenne pour point de départ, on voit que le sang n'absorbe pas plus de la moitié de la quantité d'oxigène dont mes expériences ont constaté l'existence. Cette portion est ainsi, dans tous les cas, utilisée dans les vaisseaux capillaires; le reste, c'est-à-dire à peu près l'autre moitié, reste dans le sang veineux.

Digitized by Google

Il me semble qu'il est maintenant hors de doute que, pendant la respiration, l'oxigène est simplement absorbé et conduit ainsi dans les vaisseaux capillaires. On a objecté contre cette opinion qu'il faudrait alors admettre que le changement de couleur du sang est dû à une simple absorption. Qu'y aurait-il à cela d'étonnant? Si un changement analogue de couleur a été réellement observé dans des fluides parfaitement homogènes, comme par exemple dans les solutions des sels fournis par les oxides de fer, pourquoi n'aurait-il pas lieu dans un fluide qui est rempli d'un nombre infini de petits globules dont les dimensions et les propriétés varient par le seul mélange avec l'eau, comme on le voit au microscope, de telle sorte que cette seule addition, comme chacun peut facilement l'observer, transforme la couleur écarlate du sang artériel en une couleur sombre particulière? Un semblable changement de couleur est produit par le contact d'un acide quelconque, pendant qu'au contraire les solutions des sels neutres changent la couleur sombre du sang veineux en une couleur claire analogue à celle du sang artériel. M. Scherer, cependant, dans ses intéressantes recherches sur la couleur du sang, remarque avec beaucoup de raison qu'on s'assure, en y faisant plus d'attention, que cette couleur n'a éprouvé d'autre changement que de devenir plus faible et plus brune. Tous ces corps, évidemment, exercent ainsi que l'eau une action modifiante relativement aux globules du sang, et c'est ainsi, sans aucun doute, qu'agissent de leur côté l'oxigène et l'acide carbonique.

On a encore objecté plus tard que le sang, ainsi que M. Scherer l'a observé dans le laboratoire de Liebig, absorbe évidemment l'oxigène, et que par conséquent aucune portion de ce gaz ne peut rester à l'état libre dans le sang. Mais il résulte même des recherches de Scherer que cette absorption ne s'accomplit qu'en quatorze jours, et que par conséquent elle est consécutive à une altération putride du sang. Au surplus, cette objection tombe d'elle-même maintenant qu'il est démontré directement que l'oxigène existe dans le sang à l'état libre.

Tant que la quantité d'oxigène obtenue du sang était par trop petite, beaucoup de savants répugnaient à admettre que la respiration est un simple phénomène d'absorption : puissé-je avoir dissipé leurs craintes et leurs doutes ; puissé-je leur avoir fait partager mes convictions, et avoir réveillé en eux cette idée que, de même que la petite quantité d'eau renfermée dans les branchies d'un poisson hors de l'eau continue à absorber de l'oxigène, et entretient la vie par la cession qu'elle en fait au sang de l'animal, de même aussi le sang de tous les êtres vivants absorbe de l'oxigène et le conduit dans

Digitized by Google

les parties les plus reculées du corps pour y opérer une véritable oxidation, qui est à la fois le soutien de la vie et la source de la chaleur animale.

(Traduction de M. l'abbé F. Moigno.)

EXPÉRIENCES ET OBSERVATIONS

SUR LA LUMIÈRE INVISIBLE DU PROFESSEUR MOSER;

Par le docteur Erwin Waidele, de Vienne.

(*Annales de physique et de chimie de Poggendorff*, t. LIX, p. 255.)

Si les découvertes de M. Moser excitent actuellement dans le monde scientifique une surprise et un intérêt universels, elles doivent avoir un intérêt et une importance encore bien plus grande pour ceux qui, depuis longtemps, s'occupaient du même objet. Si, pour cette raison, les expériences de Moser étaient très surprenantes et presque incroyables pour un grand nombre de personnes, elles produisirent en moi ces effets à un degré bien moindre, parce que le fondement théorique des procédés de Daguerre formait depuis longtemps le sujet de mes investigations, et que partant un grand nombre de phénomènes que M. Moser mentionna dans la série de ses expériences m'étaient déjà connus par mes propres recherches, bien que sous une autre forme, et souvent avec une explication tout-à-fait différente.

Je n'ai nullement l'intention d'essayer dans les lignes qui vont suivre une critique des expériences de M. Moser; au contraire, je me bornerai à expliquer les phénomènes que M. Moser présente comme des effets d'une lumière invisible, à l'aide de quelques lois depuis longtemps connues, et qui rendent tout-à-fait superflu de recourir à l'hypothèse d'une lumière invisible et de rayons latents.

La théorie des effets de la lumière, telle que M. Moser la présente, repose sur les assertions suivantes :

1° Le contact des corps, la condensation des vapeurs et la lumière produisent dans tous les corps une même modification; la modification qui est produite par le contact, ou par la condensation des vapeurs, n'est donc aussi qu'un effet de la lumière, alors même que celle-ci ne serait pas perceptible pour notre œil.

Digitized by Google

2° De même qu'un effet (un dégagement) de lumière a lieu dans la condensation des vapeurs, on peut semblablement mettre en évidence dans l'évaporation un effet (une absorption) de lumière. Les vapeurs retiennent donc de la lumière à l'état latent, et il y a par conséquent une lumière latente, comme il y a un calorique latent.

Je me propose maintenant d'établir dans les lignes suivantes que :

1° L'altération qui est produite sur les corps par leur contact, bien qu'elle ait dans quelques cas, avec l'effet de la lumière, une ressemblance trompeuse, s'explique cependant d'une manière beaucoup plus simple par des lois de la nature tout-à-fait différentes; ensuite :

2° Que la condensation des vapeurs produit essentiellement les mêmes altérations sur les corps que le contact, et que partant ces altérations aussi sont distinctes des effets de lumière, et enfin :

3° Que le passage de la lumière à l'état latent ne peut nullement être établi, si les altérations produites par le contact et la condensation des vapeurs ne sont point des effets de la lumière.

Il me semble que je ne puis suivre de meilleure méthode pour développer mon opinion que de procéder par voie historique; j'arriverai plus infailliblement à faire partager au lecteur ma conviction, en suivant la marche même qui m'y a conduit.

Lorsque, il y a environ un an, je m'occupais d'une appréciation plus exacte des diverses méthodes qui avaient été proposées par différentes personnes pour la préparation la plus parfaite des plaques de Daguerre, je fis l'observation que la préparation achevée, ces plaques, également polies et également nettes, se trouvaient souvent dans des états très différents, et que ces états exerçaient une influence très essentielle sur les opérations auxquelles on devait les soumettre encore dans le procédé de M. Daguerre.

La cause de ces états des plaques se trouve principalement dans la qualité des matières employées au nettoyage; car une pureté et une sécheresse parfaites, un certain degré de ténacité et une grosseur uniforme dans les grains ne sont pas les seules qualités qu'on doive exiger d'une bonne poudre à nettoyer. Bornons-nous, par exemple, à observer certains phénomènes que nous présente le tripoli. Il attire avec une grande avidité l'humidité de l'atmosphère, et il faut par conséquent le faire sécher à plusieurs reprises s'il doit pouvoir servir avec avantage à la préparation des plaques de Daguerre. On y réussit le mieux par une légère calcination. Le tripoli récemment calciné est alors une excellente poudre à nettoyer; car, si la plaque, après avoir été polie et nettoyée, est frottée

Digitized by Google

de nouveau avec du tripoli parfaitement sec, celui-ci lui enlève toute humidité, et lui donne en même temps un beau poli.

Mais si on laisse séjourner à l'air, pendant quelques jours seulement, le tripoli calciné, la plaque qu'il aura servi à polir sera constituée dans un état tout autre que si l'on avait fait usage de tripoli récemment calciné. On s'expliquerait cette circonstance en admettant que le tripoli était devenu humide à l'air ; mais la même altération se manifestait aussi après l'emploi du tripoli qui avait été conservé dans un air préalablement desséché ; l'humidité ne pouvait donc pas en être la cause unique.

Ces différents états dans lesquels une plaque, préparée d'abord de la même manière, se trouve constituée par ces différentes espèces de tripoli, ne peuvent cependant s'apercevoir qu'après une insufflation faite sur la plaque.

Et, en effet, la plaque qui a été polie avec du tripoli récemment calciné montrait, après l'insufflation, une belle coloration bleue de la vapeur d'eau condensée, tandis que celle qui avait été polie pendant quelque temps avec du tripoli exposé d'abord à l'air montrait, après l'insufflation, une coloration brunâtre de la vapeur.

Mais ce phénomène énigmatique s'explique si l'on se souvient que le tripoli absorbe les gaz avec beaucoup d'avidité.

On a déjà démontré cette propriété pour presque tous les corps solides et liquides. Non seulement les métaux et le charbon à l'état de division extrême de leurs particules le possèdent au degré le plus remarquable, mais on démontre encore assez clairement qu'elle existe pour des métaux solides, ou dans lesquelles la cohésion s'exerce encore à un assez haut degré, comme, par exemple, pour des plaques polies.

Cependant, avant d'employer cette propriété des corps pour l'explication des différences ci-dessus mentionnés, qu'il me soit permis de rappeler quelques propositions sur l'absorption des gaz, afin d'en déduire pour l'examen ultérieur de ces phénomènes une manière plus facile de se les représenter.

On a trouvé, comme on sait, par l'expérience que chaque corps possède un pouvoir absorbant différent pour différents gaz. Comme ce pouvoir diminue la force élastique des gaz, un gaz possède une densité d'autant plus grande que le pouvoir absorbant du corps qui y est plongé est plus considérable, et qu'il en a déjà absorbé en plus grande proportion.

Mais les gaz absorbés sont aussi constamment en équilibre avec l'espèce d'air qui entoure le corps absorbant, et un corps absorbe

Digitized by Google

d'autant plus vite une quantité donnée de gaz que le milieu ambiant est plus dense et plus chargé de ce gaz.

La condensation des gaz absorbés par les corps solides ne se fait cependant toujours qu'à leur surface; plus, par conséquent, la surface d'un corps est grande, plus il peut absorber de gaz.

Pour donner à ces propositions une forme sensible, on peut se représenter un corps solide qui a absorbé une espèce de gaz, comme s'il était entouré d'une couche de gaz condensé, couche qui devient d'autant plus dense qu'elle s'approche davantage de la surface du corps, ou, en d'autres termes, le gaz absorbé forme autour de la surface du corps une atmosphère, comme l'air atmosphérique autour du globe terrestre.

Qu'on veuille donc, si je parle plus loin de l'atmosphère d'un corps, ne donner à cette expression qu'un sens conforme à la manière de se représenter les faits que je viens d'indiquer.

Nous avons vu précédemment que, dans la préparation des plaques de Daguerre, les vapeurs d'eau se condensent sur une plaque bien préparée avec une coloration autre que sur une plaque qui a été polie avec des matériaux impurs, comme, par exemple, avec de la poudre de tripoli humide ou chargé de gaz absorbé. La coloration des vapeurs d'eau condensées nous sert donc de critérium pour la pureté des plaques de Daguerre, et qu'il me suffise de faire observer que si dans la suite je parle de plaques préparées, j'entends toujours désigner des plaques préparées avec tous les soins possibles, et qui présentent le critérium de pureté mentionné.

Les divers états dans lesquels les plaques de Daguerre peuvent être constituées par la qualité différente des poudres à nettoyer n'ont essentiellement leur cause que dans l'absorption des gaz. C'est ce que les expériences suivantes ont pour but d'établir.

a. Une plaque préparée avec du tripoli récemment calciné, et qui, après l'insufflation, montre une coloration bleue au souffle, est conservée pendant quelques heures sous une cloche de verre préalablement desséchée. Cette plaque ne montre plus alors, après l'insufflation, comme précédemment, la coloration bleue; mais elle tire déjà sur le brun, et après un temps plus long elle montre enfin une couleur tout-à-fait brune de la vapeur d'eau condensée.

b. Si l'on prépare une seconde plaque aussi parfaitement que la première, et qu'on la saupoudre fortement de poudre de tripoli; si cette poudre de tripoli a été longtemps exposée au contact de l'air sans avoir été récemment calcinée, la plaque sera, après peu de minutes, précisément, sous l'action du tripoli, dans le même état

Digitized by Google

où la plaque précédente avait été amenée par l'action de l'air atmosphérique prolongée pendant plusieurs heures ; car elle ne montre plus, après l'insufflation, la couleur bleue, mais déjà la couleur brune dont j'ai parlé tout-à-l'heure.

Ce phénomène s'explique très facilement si l'on songe que chaque grain de poussière de tripoli est entouré d'une atmosphère du gaz absorbé, et que, partant, la plaque ne se trouvait plus dans l'air atmosphérique, mais dans l'atmosphère de la poudre de tripoli, c'est-à-dire dans un milieu beaucoup plus dense; d'où il résulte qu'elle absorbait dans quelques minutes autant et plus de gaz que dans l'air atmosphérique pendant quelques heures.

Les diverses colorations du souffle sur les plaques préparées apparaissent bien plus rapidement et d'une manière plus prononcée, si, au lieu du tripoli, on choisit des substances qui possèdent au plus haut degré le pouvoir d'absorber les gaz, comme, par exemple, le charbon et les métaux à l'état de division extrême.

Un moyen très commode de délivrer ces substances du gaz déjà absorbé, c'est la calcination.

Première expérience. — On calcine fortement une petite quantité de poudre de charbon dans un creuset de platine fermé, et on la dépose ensuite sur une plaque froide de fer pour hâter le refroidissement. Une seconde portion de la poudre de charbon a déjà été calcinée une heure auparavant, et, immédiatement après, on y a fait passer un courant d'acide carbonique desséché. Aussitôt que la première portion est refroidie, la moitié d'une plaque préparée est fortement saupoudrée avec la poudre de charbon récemment calcinée, tandis qu'on recouvre l'autre moitié d'une feuille de papier. On recouvre ensuite de cette feuille de papier la moitié déjà saupoudrée de la plaque, et on répand sur l'autre moitié la poudre de charbon saturée d'acide carbonique. Après une ou deux minutes, on balaie rapidement de la plaque, avec du coton pur, toute la poudre de charbon, et, après l'insufflation, la plaque présente encore, sur la moitié qui avait été recouverte de la poudre de charbon pure, une coloration bleue, tandis que la moitié qui avait été couverte de la poudre de charbon chargée d'acide carbonique fait paraître une coloration brune de la vapeur d'eau. Comme les deux états se présentent l'un à côté de l'autre sur la même plaque, les diverses nuances se délimitent l'une l'autre, et ressortent ainsi d'une manière plus distincte.

Si l'on expose cette plaque aux vapeurs du mercure, elles ne se condensent d'une manière appréciable que sur la moitié où s'était trouvée la poudre de charbon récemment calcinée.

Digitized by Google

Nous voyons par là que les plaques préparées condensent les vapeurs en moindre proportion dans les endroits où elles ont absorbé des gaz que là où elles sont parfaitement pures, et par là s'explique aussi la diverse coloration de la vapeur d'eau condensée après l'insufflation.

Nous avons aussi appris à connaître par cette expérience un moyen de pourvoir en peu de temps, et par un procédé simple, des plaques métalliques pures d'une atmosphère de gaz absorbés. Et, en effet, si l'on fait absorber une espèce de gaz par de la poudre de charbon récemment calcinée, et qu'on en saupoudre une plaque métallique pure, celle-ci absorbera une partie du gaz renfermé dans la poudre de charbon. Cette absorption se fera pendant un temps plus ou moins court, suivant que le métal possède pour le gaz employé un pouvoir absorbant plus ou moins grand.

Deuxième expérience. — Si, par le procédé qu'on vient d'indiquer, on donne à une plaque une atmosphère d'acide carbonique ou de gaz ammoniac, et qu'on souffle sur la plaque après avoir enlevé le charbon, elle montre une coloration brunâtre bien marquée. Si maintenant on pose sur cette plaque un petit disque, mince, de charbon de buis qu'on a d'abord fortement calciné (mais ensuite laissé refroidir), et qu'après quelques secondes on enlève le disque de la plaque, l'insufflation fera paraître l'image du disque, et, si le disque a séjourné sur la plaque pendant un temps suffisant, le souffle produira à cet endroit une belle coloration bleue, comme sur une plaque récemment préparée.

Troisième expérience. — Si l'on pourvoit une plaque d'une atmosphère d'hydrogène, et qu'avec un morceau d'éponge de platine qu'on y promène légèrement on y dessine différents traits, toute la trace qui aura été parcourue par l'éponge de platine se présentera, après l'insufflation, avec une coloration bleue sur un fond brun, et, en exposant la plaque aux vapeurs de mercure, elles ne se condenseront ainsi que sur la trace laissée par l'éponge de platine.

Ces expériences font voir bien nettement comment on peut enlever à une plaque son atmosphère de gaz absorbé en approchant un corps qui absorbe les gaz avec beaucoup d'avidité, et comment la condensation des vapeurs est modifiée d'une manière correspondante par l'absorption des gaz.

Les lecteurs qui sont déjà familiarisés avec les expériences de M. Moser auront déjà remarqué que les expériences qu'on vient de mentionner ne sont que des modifications de celles de Moser, mais que ces modifications se présentent avec d'autant plus de netteté et

Digitized by Google

d'énergie que les corps choisis pour les produire possèdent d'une manière plus marquée le pouvoir d'absorber les gaz. Si, partant, on voulait expliquer toutes ces expériences, non par les lois de l'absorption, mais par les effets d'une lumière invisible, il n'en faudrait pas moins accorder que tous les moyens par lesquels l'absorption des gaz est facilité ou empêché exercent sur les effets de la lumière invisible une influence très essentielle. M. Moser dit expressément qu'il ne pouvait jamais découvrir une loi certaine qui réglât les modifications produites par la lumière invisible dans la condensation des vapeurs, par la raison que cette condensation était plus forte, tantôt aux endroits où le contact des corps avait eu lieu, et tantôt aux endroits opposés.

Il ressort déjà très clairement de mes expériences précédentes, et j'espère pouvoir le confirmer d'une manière encore plus frappante dans les lignes qui vont suivre, que cette irrégularité apparente peut être ramenée à une loi complétement définie si l'on essaie d'expliquer les expériences de Moser, non par les effets d'une lumière invisible, mais par *l'action des atmosphères des corps* et *l'absorption des gaz*. Les expériences suivantes feront voir en même temps de combien d'hypothèses auxiliaires on a besoin pour peu qu'on poursuive dans leurs détails les expériences sur la lumière invisible; tandis qu'au contraire les modifications qu'elles présentent peuvent déjà se préciser d'avance dans ma manière de voir. L'une des expériences les plus simples que M. Moser fasse avec la lumière invisible est la suivante.

Sur une plaque d'argent nettement polie on place pendant quelques minutes un poinçon d'acier gravé; puis on l'enlève et on expose la plaque aux effets des vapeurs. Celles-ci font apparaître l'image du poinçon en se condensant *plus fortement* sur les endroits de la plaque touchés par le poinçon que partout ailleurs, ou réciproquement.

D'après les observations précédentes sur les diverses modifications que les plaques présentent dans leur préparation, on peut admettre que la plaque préparée pour cette expérience peut être ou parfaitement pure, ou chargée d'une atmosphère de gaz absorbé; bien plus, si l'on n'apporte pas un grand soin dans la préparation des plaques, ce n'est qu'un hasard si, avec des matériaux de nettoyage qui ne sont pas tout-à fait excellents, on obtient une plaque pure de gaz absorbé; circonstance dont malheureusement je n'ai que trop souvent fait l'expérience dans mes premiers essais de daguerréotypie. De même aussi le poinçon dont on veut obtenir l'image pourra être pur de gaz absorbé ou ne pas l'être,

Digitized by Google

Or, j'ai expliqué dans ce qui précède par quels procédés on peut délivrer une plaque métallique sans gaz absorbés, et comment au contraire on peut la pourvoir d'une atmosphère d'un gaz choisi à volonté.

On peut faire à volonté la même chose sur le poinçon d'acier; on peut, en le chauffant ou en le nettoyant avec une poudre et de l'alcool à l'aide d'une brosse, le délivrer des gaz absorbés, mais on peut aussi, en le laissant séjourner longtemps à l'air, ou dans de la poudre de charbon qui a absorbé un gaz quelconque, le pouvoir d'une atmosphère de gaz absorbés.

Les expériences suivantes pourront montrer quels sont les résultats que, dans l'expérience fondamentale de M. Moser, on obtient à l'aide de ces modifications.

Quatrième expérience. — Sur une plaque préparée, on posa un poinçon d'acier aplati qui avait séjourné pendant longtemps dans de la poudre de charbon saturée d'acide carbonique. Après dix minutes, le poinçon fut enlevé et la plaque exposée aux vapeurs de mercure. Le mercure ne se condensa qu'aux endroits qui n'avaient pas été en contact immédiat avec le poinçon, c'est-à-dire aux endroits de la plaque qui se trouvaient vis-à-vis des parties gravées du poinçon.

Cinquième expérience. — Une plaque fut polie avec du tripoli qui avait séjourné à l'air, jusqu'à ce qu'elle présentât après l'insufflation une coloration brunâtre. Le poinçon d'acier fut purifié de tous les gaz absorbés en le chauffant, en le nettoyant avec du tripoli et de l'alcool à l'aide d'une brosse, et en le desséchant ensuite avec du tripoli récemment calciné; puis on le plaça à l'instant même sur la plaque. Il en fut enlevé après une demi-heure, et la plaque exposée aux vapeurs de mercure. Il se forma par leur action une image du poinçon. Mais cette image présentait une disposition inverse de celle qui avait eu lieu dans la première expérience, les vapeurs s'étant condensées maintenant plus fortement aux endroits où le contact avait eu lieu qu'à ceux qui correspondaient aux creux de la gravure.

La réussite de cette expérience est encore beaucoup plus frappante si, au lieu de préparer la plaque pure avec du tripoli qui a séjourné à l'air, on la couvre d'une couche de poudre de charbon qui a absorbé un gaz quelconque, si on la laisse pendant quelques minutes dans cet état, qu'on en balaie ensuite la poudre de charbon avec du coton, et qu'on y pose à l'instant même le poinçon nettoyé.

Sixième expérience. — Sur une plaque préparée bien pure, on

Digitized by Google

posa un poinçon nettoyé avec le même soin ; après avoir laissé passer une heure, on exposa la plaque aux vapeurs de mercure. Les vapeurs se condensèrent sur cette plaque avec tant d'uniformité, qu'on ne vit apparaître que très faiblement, en forme de disque, l'espace que le poinçon d'acier avait occupé, mais sans que la gravure du poinçon se fût dessinée le moins du monde.

Septième expérience. — Une plaque préparée fut pourvue d'une atmosphère d'acide carbonique à l'aide d'une poussière de charbon chargée de ce gaz, et qu'on y avait répandue ; le poinçon fut de même placé dans de la poussière de charbon pareille. Ensuite les deux pièces furent soigneusement nettoyées de la poussière de charbon adhérente, à l'aide du coton pur, et la poussière fut placée sur la plaque. Après une action d'une heure, la plaque, après avoir été exposée aux vapeurs du mercure, ne montra aucune trace d'image.

De ces expériences, il résulte clairement que, dans les cas que la plaque et le poinçon se trouvaient par rapport aux gaz absorbés dans des états opposés, l'influence réciproque fut la plus rapide et la plus énergique ; tandis que lorsque les deux corps se trouvaient dans le même état, leur influence mutuelle était presque nulle. L'altération visiblement très faible, si par hasard elle existait dans ces conditions (comme dans la troisième expérience) (1), doit plutôt être attribuée à l'influence de l'air atmosphérique, vu qu'elle n'avait lieu que là où la plaque, non entièrement couverte par le poinçon, pouvait se procurer dans l'air atmosphérique une atmosphère, quoique très faible, de gaz absorbés.

Si, dans ces expériences, on voulait regarder comme efficace la « lumière invisible », on tomberait dans un embarras considérable, puisqu'il faudrait lui attribuer, pour l'explication suffisante de ces expériences, une foule de propriétés. Il faudrait admettre, par exemple, que l'on peut ôter à un corps son pouvoir lumineux à l'aide de poussière de charbon récemment calcinée, et que l'on peut augmenter la lumière invisible d'un corps à l'aide de poussière de charbon qui a absorbé quelque gaz, ou réciproquement ; puis, qu'en nettoyant les corps avec une poudre propre à cet usage, leur pouvoir lumineux change, etc.

Que si, au contraire, on regarde l'influence réciproque des gaz absorbés comme la cause fondamentale des phénomènes ci-dessus

(1) Il est question de l'expérience qui, dans la série complète, est intitulée : « *Sixième expérience.* »

(*Note du rédacteur.*)

Digitized by Google

mentionnés, tous les changements qui avaient lieu dans ces expériences s'expliquent non seulement avec une très grande facilité, mais peuvent même, dans beaucoup de cas, se déterminer d'avance.

L'expérience suivante confirme encore davantage cette opinion. Un poinçon d'acier qui avait déjà séjourné pendant quelques heures dans de la poussière de charbon saturée d'acide carbonique, fut rapidement placé sur une plaque fraîchement préparée, et fut transporté après une demi-heure sur une seconde plaque qui avait été préparée pendant ce temps, et la première plaque fut à l'instant même exposée aux vapeurs de mercure. De cette manière, le même poinçon fut posé sur six plaques, et on le laissa séjourner une demi-heure sur les deux premières plaques, une heure sur la troisième et la quatrième, et deux heures complètes sur la cinquième et la sixième.

Les trois premières plaques seulement montrèrent, à l'aide des vapeurs de mercure, l'image du poinçon d'acier, et cela avec une intensité décroissante; car la première image était la plus forte de toutes, et, sur la quatrième plaque, on ne pouvait plus apercevoir une faible trace d'image qu'à l'aide de l'insufflation.

Or, cette expérience s'explique facilement d'après les lois de l'absorption; cela n'a plus lieu si l'on veut attribuer cet effet à la « lumière invisible; » car il faudrait alors admettre, en suite de cette expérience, que chaque corps ne possède qu'une certaine quantité de pouvoir lumineux invisible.

Jusqu'ici je me suis borné à expliquer les expériences de M. Moser sur la lumière invisible, dans leur forme la plus simple, par l'action des atmosphères des corps; mais les expériences plus compliquées avec des plaques d'argent iodurées s'expliquent avec la même facilité, pourvu qu'on observe, comme je vais bientôt le montrer, quel est l'effet que les vapeurs d'iode exercent dans des circonstances différentes sur des plaques d'argent.

Mais avant tout, je tracerai encore, entre l'effet de la lumière visible et de l'invisible, un court parallèle duquel il ressort clairement que les altérations produites par le contact d'un objet avec une plaque d'argent iodurée diffèrent essentiellement de celles que produit sur la plaque iodurée l'effet de la lumière, dans la chambre obscure.

Une plaque d'argent iodurée est exposée aux effets de la lumière invisible; on y place, par exemple, un poinçon, une pièce de monnaie; l'image du poinçon d'acier s'y forme après quelque temps, et elle peut être produite par les vapeurs de l'eau, de l'iode et du mercure.

Digitized by Google

Une autre plaque d'argent iodurée est exposée, dans la chambre obscure, à l'influence de la lumière pendant le temps nécessaire à la production d'une image daguerrienne. Mais cette image n'apparaît que par les vapeurs de mercure; car, par la condensation de la vapeur d'eau, il ne se montre aucune trace d'image; et par les vapeurs d'iode, l'effet de la lumière est même détruit entièrement.

Que si, en poursuivant l'analogie, on attribue à la lumière une action chimique, de telle sorte qu'elle opère une décomposition réelle de l'iodure d'argent, la manière dont se comporte, en présence des vapeurs d'eau, d'iode et de mercure, une plaque d'argent qui a subi l'influence de la lumière, s'explique très facilement ainsi qu'il suit:

La combinaison de l'argent avec les vapeurs d'iode, qui s'est produite en iodurant la plaque, ne peut pas subsister sous l'influence de la lumière, et se décompose de façon que de l'argent métallique est séparé à l'état de poudre très fine, et que l'iode forme avec l'argent restant une combinaison supérieure.

Telle serait l'action de la lumière sur une plaque iodurée pendant la période daguerrienne; une action prolongée de la lumière occasionnera en conséquence une tout autre décomposition de l'iodure d'argent, parce qu'il se trouve à un état de combinaison tout autre que précédemment.

La poussière séparée par le premier degré de l'influence de la lumière est de l'argent métallique; c'est ce qu'établit la manière dont elle se comporte avec la vapeur d'iode: car si l'on expose derechef à la vapeur d'iode une plaque d'argent iodurée qui a subi l'action de la lumière pendant la période daguerrienne, il se forme précisément la même combinaison que si l'on expose aux vapeurs d'iode une plaque d'argent pur, c'est-à-dire que la plaque iodurée derechef possède, pour l'influence de la lumière, la même sensibilité qu'elle possédait après la première ioduration.

L'argent métallique réduit sur la plaque d'argent iodurée, par l'action de la lumière, se trouve à un état de division extrême, et possède par conséquent un grand pouvoir d'absorber les gaz. L'argent métallique, à l'état de division extrême, se comporte avec la vapeur de mercure comme beaucoup de sels avec la vapeur d'eau, pour laquelle ils ont un grand pouvoir d'absorption.

Mais on peut affaiblir et même anéantir ce pouvoir absorbant de l'argent métallique, à l'état de division extrême, en lui faisant absorber d'autres gaz. Lorsqu'il en est saturé, il possède, dans les mêmes circonstances, un pouvoir bien moindre d'absorber la vapeur

Digitized by Google

de mercure, au point que celle-ci ne peut plus se condenser, de manière que cette condensation devienne visible sur la plaque.

C'est par là que s'explique le phénomène par lequel M. Moser montre comment la lumière invisible peut *annuler* l'effet de la lumière visible; car si l'on expose à l'action de la « *lumière invisible* » une plaque d'argent iodurée qui a éprouvé dans la chambre obscure l'action de la lumière autant que cela est nécessaire pour qu'il y ait production d'une image daguerrienne; ou, en d'autres termes, si l'on pose sur cette plaque plusieurs objets qui doivent s'y dessiner, il arrive que dans les endroits où le contact a lieu, l'argent réduit se trouve dans l'atmosphère des gaz absorbés par ces objets, et qu'il y sera bientôt pourvu d'une atmosphère propre des gaz absorbés; et si ensuite la plaque est exposée aux vapeurs de mercure, on aperçoit que l'argent réduit par la lumière, dans les endroits où il possède une atmosphère de gaz absorbés, a perdu en grande partie le pouvoir d'absorber la vapeur de mercure.

Mais la même chose arrive aussi, quoique bien plus lentement, si, après l'action de la lumière, on conserve une plaque de Daguerre pendant plusieurs heures dans un endroit obscur, sans en approcher un objet quelconque; car l'argent réduit absorbe dans l'air du gaz en proportion telle, que son pouvoir de condenser les vapeurs de mercure en est très affaibli. Voilà pourquoi déjà Daguerre avait fait l'observation qu'entre l'action de la lumière et celle du mercure il ne devait s'écouler que quatre heures au plus si l'on voulait encore obtenir une image distincte.

Si l'on recouvre de poussière de charbon saturée d'acide carbonique ou d'ammoniaque une plaque iodurée qui a été exposée dans la chambre obscure à l'action de la lumière pendant le temps convenable, l'effet de la lumière est détruit presque instantanément, parce que l'argent réduit se pourvoit très rapidement d'une atmosphère de gaz absorbés, et perd ainsi, avec une vitesse parallèle, le pouvoir de condenser des vapeurs de mercure. On voit par là que l'action de la lumière sur l'iodure d'argent est contrebalancée, ou plutôt détruite (nivelée d'après Moser) par des objets superposés (c'est-à-dire par la lumière invisible de Moser), d'autant plus vite que ces objets ont absorbé plus de gaz, et que le pouvoir absorbant de l'argent réduit par la lumière est plus grand selon l'espèce de gaz.

Ceci est une nouvelle preuve de la justesse de l'opinion par laquelle j'ai montré comment tous les effets de la lumière invisible peuvent se ramener aux lois de l'absorption, lorsque l'on apprécie

Digitized by Google

sans opinion préconçue les phénomènes qui sont attribués à cette cause cachée.

Je crois avoir ainsi montré assez clairement que les modifications qui sont produites par le contact des corps ne sont aucunement identiques avec les modifications produites par l'action de la lumière, et que les premières s'expliquent bien mieux par les lois de l'absorption que par l'hypothèse de l'existence d'une lumière invisible admise par suite d'une analogie trompeuse; mais la preuve la plus concluante en faveur de mon point de vue ne se trouverait-elle pas dans l'accord que les lois de l'absorption établissent entre les phénomènes de la condensation des vapeurs et ceux qui ont lieu dans le contact des corps? Ce sujet formera la deuxième partie de mes recherches.

II. Dans son premier mémoire, M. Moser montre avec beaucoup de sagacité comment l'effet de la lumière peut être imité par un emploi judicieux des vapeurs d'iode et de mercure. Mais si l'on poursuit avec attention ces expériences, et si l'on se forme par son propre examen une conviction sur les phénomènes qui s'y passent, on verra certainement bientôt que la lumière et les vapeurs d'iode et de mercure produisent bien sur les plaqnes de Daguerre des phénomènes très semblables, mais que ces phénomènes se distinguent dans leur essence sous bien des rapports, et sont tout-à-fait insuffisants s'il s'agit de déduire de leur ressemblance une preuve de l'identité des effets de la vapeur et des effets de la lumière.

Toutefois, si cette ressemblance n'a aucune valeur probante, elle n'en devint pas moins la base des expériences suivantes de M. Moser sur les phénomènes qui accompagnent la formation et la condensation des vapeurs, et elle le conduisit à la conclusion suivante:

« Si les vapeurs agissent de la même manière que la lumière, il faudra, dans le cas où aucun effet de lumière n'a été visible, attribuer cependant à un effet de lumière, quoique invisible, les modifications qui ont accompagné la condensation des vapeurs.

» Cette lumière invisible se trouve par conséquent dans les vapeurs dans un état combiné comme *lumière latente;* elle ne devient libre qu'au moment de la condensation des vapeurs, et elle produit alors les modifications qui peuvent aussi être produites par l'action de la lumière ordinaire. »

Si cependant il se trouve dans les vapeurs une lumière latente qui, dans le passage des vapeurs de l'état gazeux à l'état d'agrégation liquide, se sépare de la même manière que cela a lieu pour la

Digitized by Google

chaleur latente des vapeurs, il faut aussi que la lumière entre en combinaison dans la formation des vapeurs.

C'est là ce que M. Moser fait voir également par quelques expériences (*Annales de Poggendorf*, t. LVI), et il croit avoir démontré suffisamment avec leur aide l'existence de la lumière latente. Mais si l'on considère ces expériences du point de vue qui forme le fondement de mon opinion sur l'essence de la lumière invisible, on reconnaît à l'instant même que, par ces expériences, on ne peut pas plus établir la production de la lumière latente qu'on ne peut démontrer d'une manière semblable le dégagement de cette lumière dans la condensation des vapeurs.

Au contraire, ces expériences ne font que donner un nouvel appui à mon opinion, vu que les phénomènes qui s'y produisent ne servent qu'à montrer avec quelle généralité et quelle rigueur les lois de l'absorption des gaz peuvent être constatées par des expériences semblables modifiées à l'infini.

L'expérience la plus simple par laquelle on peut, d'après M. Moser, démontrer que la lumière devient latente, est la suivante.

Sur une plaque d'argent polie, une goutte d'eau, attachée à l'extrémité d'une baguette de verre, est promenée en différents sens, de telle façon que la goutte ne se répande pas sur la plaque, mais suive toujours la baguette de verre. D'après la manière de voir de M. Moser, cette goutte d'eau qui s'évapore continuellement aurait enlevé à la lumière invisible de la plaque la quantité nécessaire pour la formation des vapeurs qu'elle produit.

Si maintenant on expose cette plaque aux actions des vapeurs, leur condensation différente fait apparaître tout le chemin suivi par la goutte d'eau ; et par là se trouverait démontré l'effet de lumière qui aurait eu lieu dans cette circonstance.

Avant d'essayer une interprétation de cette expérience d'après ma théorie, qu'on veuille, avant toutes choses, réfléchir sur l'état dans lequel il faut constituer la plaque pour que la goutte d'eau qui s'évapore n'adhère pas sur la plaque métallique pure, au point qu'elle ne se laisse plus du tout traîner à travers la plaque sans y laisser derrière elle une trace mouillée.

On trouve, en outre, qu'une plaque tout-à-fait nette de gaz absorbés est la plus favorable à l'adhésion de l'eau ; la goutte s'étendra avec d'autant plus de facilité sur une pareille plaque qu'elle est plus pure sous ce rapport, tandis qu'une plaque qui possède une atmosphère de gaz absorbés ne manifeste qu'une très faible attraction pour les gouttes d'eau qui s'y trouvent ; car on peut les y

Digitized by Google

trainer comme sur une surface grasse sans qu'elles y laissent aucune trace.

Cependant il se montre encore ici une différence remarquable qui dépend de la nature des gaz absorbés. Et en effet, les gaz qui sont absorbés par l'eau en quantité considérable possèdent pour elle plus d'affinité, et la goutte d'eau forme sur une surface métallique saturée de pareils gaz un segment sphérique plus aplati que si le gaz n'est absorbable par l'eau qu'en petite quantité.

Si, par conséquent, on polit et on nettoie une plaque d'argent avec une poudre à frotter tout-à-fait ordinaire, et qui n'a pas été calcinée précédemment, on remplit le mieux les conditions favorables à la réussite de l'expérience; car alors la poudre à nettoyer communique à la plaque une atmosphère de gaz absorbés, tandis que si l'on préparait une plaque avec une poudre à nettoyer complétement purgée par la calcination des gaz absorbés, la plaque deviendrait ainsi tellement nette que l'adhésion de la goutte d'eau y serait forte au point qu'on ne pourrait faire l'expérience qu'avec difficulté.

Si maintenant une goutte d'eau pure est promenée suivant différentes lignes sur une plaque pourvue d'une atmosphère de gaz absorbés, un échange des atmosphères a lieu tout aussi bien que dans le contact avec un corps solide. La goutte d'eau communique à la plaque, là où elle la touche, un peu de vapeur d'eau, de même que l'atmosphère de la plaque est en grande partie absorbée par la goutte d'eau. On peut maintenant apercevoir sans peine qu'il en résulte un changement dans la condensation des vapeurs, produite, par exemple, par l'insufflation, et qu'alors le chemin parcouru par la goutte d'eau peut apparaître.

Cette expérience ne pourrait servir à expliquer « le passage de la lumière à l'état latent » que si l'on pouvait déjà citer pour ce fait une autre preuve fondamentale. Mais pour en conclure que les phénomènes qui l'accompagnent ne peuvent être attribués qu'au passage de la lumière à l'état latent, cette expérience manque de toute valeur probante, indépendamment même de l'objection qu'on pourrait tirer de sa ressemblance avec les autres phénomènes de l'absorption des gaz. Il en est de même des phénomènes qui, dans la condensation des vapeurs, doivent accompagner, dans l'opinion de M. Moser, le dégagement de la lumière latente. Ces expériences, aussi bien que les précédentes, peuvent se ramener aux lois de l'absorption. Il en résulte qu'il n'est pas permis de regarder ces phénomènes comme des effets de la lumière invisible et latente tant qu'on ne rencontrera point dans ces expériences des effets

Digitized by Google

qui ne puissent plus s'expliquer par l'absorption des gaz, mais uniquement par un effet de lumière.

J'ai mentionné au commencement de ce mémoire qu'on pouvait reconnaître par la couleur du souffle l'état de pureté d'une plaque. Cette couleur bleue, de laquelle je disais qu'elle pourrait servir de critérium pour la pureté d'une plaque, ne peut être obtenue dans toute sa beauté que par le traitement le plus soigné de la plaque, et par la pureté la plus scrupuleuse des matériaux employés pour la nettoyer.

M. Martin nous a appris comment on opère pour amener aussi vite que possible une plaque à cet état de pureté et de perfection, et son procédé de nettoyage est sans contredit le plus parfait de tous (1). La meilleure preuve en est fournie par les images qu'il a obtenues par ce moyen, et qui doivent leur supériorité sur toutes celles qu'on a vues jusqu'ici uniquement à la perfection de son procédé de nettoyage.

C'est une chose singulière que M. Martin, sans en soupçonner la véritable raison, se soit principalement appliqué, dans la préparation et la purification des matières employées au nettoyage, à les obtenir non seulement parfaitement pures, mais aussi débarrassées de gaz absorbés.

Cependant il faut que je fasse observer que, dans l'état humide, les plaques de Daguerre font aussi quelquefois apparaître une coloration bleuâtre par suite de l'insufflation ; mais si ensuite on les traite encore avec une poudre à nettoyer sèche, la belle coloration bleuâtre du souffle ne se montre que sur les plaques nettoyées avec des matériaux qui ont été d'abord purgés de gaz absorbés.

Ainsi, si l'on prépare sans grands soins une plaque de Daguerre, elle sera finalement encore humide, ou bien elle possédera déjà une atmosphère de gaz absorbés.

Le dernier cas se rencontre le plus fréquemment ; car, en enlevant les dernières traces d'humidité, la poudre à nettoyer lui communique toujours les gaz qu'elle a absorbés.

Comme je l'ai déjà mentionné, la coloration du souffle indique seule l'état de la plaque; mais il reste encore quelques difficultés dans l'explication de cette coloration diverse. Cependant il nous suffit de connaître ce fait, que la vapeur d'eau ne se condense sur une

(1) Martin nettoie avec de l'alcool, de l'eau distillée, des os de mouton préparés et une peau de chevreuil tendre, purifiée d'abord avec de l'éther sulfurique.

Digitized by Google

plaque pure avec une autre couleur que sur une plaque couverte d'une atmosphère de gaz condensés.

Si maintenant, par le contact avec un corps, une atmosphère est communiquée à une plaque pure dans les endroits où le contact a eu lieu, ou si, par l'approche ou le contact d'un corps solide ou liquide, on a enlevé dans les endroits touchés l'atmosphère d'une plaque qui en est pourvue, les vapeurs d'eau, dans l'insufflation de la plaque, se condenseront avec une autre coloration dans les endroits qui ont été touchés et dans ceux qui ne l'ont pas été, et cela fera apparaître l'image de l'objet.

La même modification que l'on produit dans l'atmosphère d'une plaque en approchant un corps solide ou liquide, peut se produire tout aussi bien par un corps gazeux.

L'expérience suivante de M. Moser le montre de la manière la plus simple. Sur une plaque préparée sans soin particulier, on place une feuille de papier avec une figure découpée, une étoile par exemple, puis on insuffle la plaque avec précaution, de manière que la vapeur d'eau ne puisse l'atteindre qu'aux endroits où le papier est découpé.

Si, maintenant, on laisse le souffle s'évaporer, qu'on enlève le papier de la plaque et qu'on insuffle de nouveau toute la plaque, l'on produit par là l'image de l'étoile, parce que là où la vapeur d'eau a frappé deux fois la plaque, la vapeur d'eau condensée possède une autre coloration qu'aux autres endroits. D'après M. Moser, on aurait imité, par la première insufflation, l'effet de la lumière, et, par la seconde, l'effet des vapeurs du mercure.

Mais il est réellement remarquable que ces expériences ne réussissent jamais dans leur perfection sur une plaque parfaitement pure, préparée avec beaucoup de soin d'après la méthode de M. Martin, tandis qu'elles se présentent le mieux sur une plaque qui a d'abord été pourvue d'une atmosphère de gaz acide carbonique ou ammoniac.

Cette circonstance seule nous conduit déjà à admettre que les effets de l'absorption des gaz jouent un rôle principal dans ces phénomènes, et que, partant, ces modifications n'ont rien autre de commun avec les effets de la lumière, si ce n'est que les unes et les autres sont produits par des vapeurs sur des plaques polies.

On a appris, par des expériences multipliées, que dans les corps qui absorbent une grande quantité de vapeur, comme, par exemple, le charbon, la vapeur d'eau déplace la plus grande partie des gaz absorbés. La même chose a lieu aussi dans l'expérience précédente. Dans la première insufflation, la vapeur d'eau chasse des

Digitized by Google

endroits où elle pouvait rencontrer la plaque la plus grande partie des gaz absorbés pour rester elle-même sur la plaque à l'état gazeux. Dans la seconde insufflation, la vapeur d'eau rencontre dans les endroits qui n'ont pas été encore modifiés l'atmosphère des gaz absorbés, et, dans les autres endroits, l'atmosphère de la vapeur d'eau combinée avec une petite quantité de gaz absorbés. Par ces états différents de l'atmosphère de la plaque, il se produit aussi une modification dans la condensation de la vapeur, vu que la vapeur d'eau se condense subitement par le refroidissement rapide.

Mais si, au lieu de la seconde insufflation, on expose pendant un temps plus long la plaque à des vapeurs d'eau d'une très faible tension, l'effet de la première insufflation est peu à peu contrebalancé, et, par la plus forte insufflation, on ne peut plus produire aucune trace d'image.

Les vapeurs de mercure agissent comme les vapeurs d'eau. Mais les vapeurs d'iode obéissent à une loi différente, comme on peut le prévoir déjà par la circonstance que l'iode entre immédiatement en combinaison chimique avec l'argent ; car, si l'on expose pendant quelque temps aux vapeurs d'iode une partie d'une plaque, et puis la plaque entière, au moment où la plaque entière sera colorée en jaune, la partie exposée plus tôt aux vapeurs sera déjà devenue rouge ou bleue.

Par conséquent, si l'on expose des plaques à des vapeurs d'iode d'une tension uniforme, le temps fournira la mesure de la quantité d'iodure d'argent qui se sera formée. On en peut conclure que l'atmosphère de gaz absorbés oppose un obstacle à l'action des vapeurs d'iode.

Car si l'on pourvoit d'une atmosphère d'un gaz quelconque l'une des moitiés d'une plaque préparée parfaitement pure, et qu'on expose ensuite toute la plaque à l'action uniforme des vapeurs d'iode, la partie pure de la plaque se recouvrira beaucoup plus fortement d'iodure d'argent que la partie pourvue d'atmosphère.

Il y a plus, la sensibilité de l'iodure d'argent formé est aussi modifiée, à égale coloration de la plaque, par l'atmosphère des gaz absorbés. On pourra l'observer facilement dans l'expérience suivante.

Si l'on prépare avec le même soin trois plaques, et que l'on pourvoie l'une d'une atmosphère d'acide carbonique, l'autre d'une atmosphère d'hydrogène, en laissant parfaitement pure la troisième, qu'on iodure ensuite toutes trois jusqu'à une coloration égale jaune d'or, et qu'on les expose à la même lumière l'une après l'autre dans la chambre obscure, il faudra laisser agir la lumière pendant des

Digitized by Google

temps inégaux, si toutes les trois plaques doivent recevoir une image également bien marquée. Si, par exemple, dix minutes suffisent pour produire une image bien marquée sur la plaque pure, la plaque pourvue d'une atmosphère d'acide carbonique exigera vingt minutes, et, au contraire, la plaque pourvue d'hydrogène n'exigera que cinq minutes pour la production d'une image égale à la première.

L'influence des gaz absorbés se montre aussi au même degré pendant l'action du mercure. Et en effet, la vapeur de mercure, sans nuire à la beauté de l'image, agira avec d'autant plus d'énergie qu'une plaque préparée aura été plus pure. Au contraire, les plaques pourvues de gaz ne peuvent jamais recevoir dans la boîte à mercure la même énergie d'impression qu'une plaque pure.

Que si, partant, la sensibilité de l'iodure d'argent est rehaussée par l'hydrogène, l'huile de térébenthine, l'huile de naphte ou la vapeur d'éther, on ne peut jamais employer ces moyens avec un grand succès, s'il s'agit en même temps d'obtenir des images d'une beauté supérieure.

D'après cela, les gaz absorbés contrarient fortement toutes les opérations du daguerréotype, et je pense que, quand même je n'aurais pas réussi à ramener à l'absorption du gaz les phénomènes de la lumière invisible de M. Moser, la daguerréotypie n'en pourra pas moins retirer des résultats de mes expériences une utilité de quelque importance ; car, puisqu'elles ont fourni l'explication de tant d'obstacles, jusqu'ici inconnus, au procédé de Daguerre, ces obstacles, leur cause étant enfin connue, pourront être levés plus facilement. Comme je me réserve de développer dans une autre occasion, avec plus de détail, cette influence des gaz absorbés sur les procédés de Daguerre, je passe maintenant au résumé des résultats auxquels m'ont conduit mes expériences sur la lumière invisible, et à leur comparaison avec les faits découverts par M. Moser.

Si l'on approche un corps d'une plaque polie, la modification qui est ainsi produite dépend des états différents dans lesquels se trouvent et le corps et la plaque par rapport aux gaz absorbés. Ce n'est que lorsqu'il existe entre les deux une différence sous ce rapport qu'il se produit une influence réciproque ; car il arrive, ou bien qu'une atmosphère de gaz absorbés est communiquée à la plaque, ou bien qu'une partie de l'atmosphère déjà adhérente à la plaque est enlevée par le corps qui la touche, ou bien il ne se fait aux endroits du contact qu'un échange des différents gaz absorbés.

Le même effet est produit par un liquide approché de la plaque, ou même par un corps gazeux qui rencontre la plaque en quelques

Digitized by Google

endroits; il en résulte toujours une modification dans l'atmosphère de la plaque.

Mais cette modification ne devient visible que lorsque des vapeurs se condensent sur la plaque, la coloration des vapeurs condensées variant d'après l'état de son atmosphère.

Comme c'est uniquement sur la ressemblance des effets produits par la lumière sur une plaque d'argent iodurée et la manière dont elle se comporte en présence des vapeurs de mercure avec les phénomènes qui se produisent par le contact d'une plaque avec un corps solide, liquide ou gazeux, que M. Moser a fondé sa conclusion: que ces derniers phénomènes devaient aussi être attribués à l'action d'une lumière, quoique invisible; on est plus fondé à attribuer ces effets « de la lumière invisible » aux lois de l'équilibre des gaz absorbés, aussi longtemps du moins que tous les phénomènes de la « lumière invisible » trouveront leur explication dans ces lois, et que le lien de causalité entre les effets de la lumière visible et invisible se trouve expliqué et mis en harmonie avec ces lois.

Maintenant M. Moser a trouvé lui-même que les rayons de lumière invisible ne se rencontrent ni dans la lumière directe du soleil ni dans la lumière diffuse. Ensuite, on ne peut jamais opérer par les rayons invisibles une décomposition chimique analogue aux effets des rayons de lumière visibles, et quand même un effet semblable paraîtrait avoir lieu, on peut toujours le déduire plus aisément d'autres causes que d'une décomposition chimique.

D'où il résulte aussi que M. Moser refuse aux effets de la lumière toute décomposition chimique, et cela dans le seul but de pouvoir mettre en harmonie la lumière visible avec l'invisible. Les modifications qui sont produites par la lumière invisible ressemblent bien à celles de la lumière visible; mais il n'y a aucunement conformité, comme je l'ai montré précédemment.

Enfin, la décomposition chimique par la lumière de l'iodure d'argent est le seul cas dans lequel l'action de la lumière visible montre une ressemblance avec l'action de la lumière invisible, et cela n'a lieu que parce que l'argent métallique séparé de l'iodure d'argent a un pouvoir de condensation très grand sur les vapeurs de mercure, tandis que tous les effets de la lumière invisible sont déterminés par les lois d'absorption des gaz.

Enfin, tous les phénomènes de la lumière latente peuvent s'expliquer par les lois de l'équilibre des gaz absorbés, et quoique M. Moser ait brisé, par la force de son génie, les chaînes du préjugé pour faire concevoir l'existence de la lumière latente, la réalité de cette existence ne saurait être démontrée aussi longtemps que toutes les

Digitized by Google

expériences destinées à la démontrer s'expliqueront suffisamment par la manière dont se comportent les gaz absorbés, ou par d'autres lois de la nature déjà connues.

J'ai montré plus haut quelle est l'influence qu'exercent sur toutes les opérations du procédé de Daguerre les phénomènes de l'absorption des gaz, et comment elle sert à expliquer la liaison entre l'action de la lumière et la manière dont se comportent les gaz absorbés, et je crois avoir ainsi suffisamment indiqué le chemin qui pourra conduire à expliquer les expériences de M. Moser sur la lumière invisible par quelques lois déjà connues de la nature.

Quoique j'aie bien des fois répété presque toutes les expériences de M. Moser, et qu'elles n'aient contribué qu'à me convaincre de plus en plus de la vraisemblance de mon opinion, je crois cependant devoir recommander les expériences de M. Moser conjointement avec mon explication, comme méritant d'être reprises et répétées sans idées préconçues.

Je le fais par la raison qu'en répétant les expériences de M. Moser, j'étais constamment dirigé par une même opinoin fondamentale, et que, partant, je ne puis prétendre, pas plus que M. Moser, avoir observé sans opinion préconçue.

En livrant ainsi à la publicité mon avis sur l'essence de la « lumière invisible, » je ne saurais mieux faire que d'abandonner la solution de cette question à une critique faite sans arrière-pensée, et au temps qui mûrit toutes choses.

Vienne, le 22 novembre 1842.

Digitized by Google

M. GERHARDT ET LA CHIMIE ORGANIQUE.

PAR M. JUSTUS LIEBIG.

(Communiqué par l'auteur.)

Premier article.

Depuis l'année dernière, deux chimistes français se sont associés ensemble pour exercer une nouvelle espèce de judicature. La part de mérite que leur faisait le public n'était pas assez grande ; des voix s'étaient élevées parfois contre leurs opinions, et beaucoup de leurs idées ne rencontraient qu'un froid accueil. Mais on pouvait parer à tout cela. Nos deux savants déployèrent un drapeau, et invitèrent tous les autres chimistes à s'y ranger, condamnant sans rémission quiconque adopterait une autre bannière, ou même seulement serait suspect de doute. De telles étrangetés méritaient à peine d'être relevées tant qu'elles restaient enfermées dans leur propre cercle ; mais un journal estimé, celui de pharmacie, leur ayant ouvert dernièrement une large porte, le moment me paraît être arrivé d'établir par une série de faits parlants, et la valeur des hommes qui se sont placés sur le nouveau trône, et celle des vues qu'ils veulent introduire dans la science.

M. Gerhardt, professeur de chimie à Montpellier, dit, dans le numéro 21 du XIXe volume des *Comptes-rendus de l'Académie*, que, pendant la dissolution de la brucine dans l'acide nitrique, il se forme du nitrite d'oxide d'éthyle (éther nitreux). La production de ce corps par un autre qui ne contient ni alcool ni éther me parut aussi remarquable qu'importante pour l'histoire des combinaisons éthérées, dont je m'étais beaucoup occupé auparavant, de sorte que l'hiver dernier je pris le parti de répéter les expériences de M. Gerhardt. Je reconnus en effet qu'à une douce chaleur la brucine se dissout avec dégagement d'un gaz qui brûle en donnant une flamme bleue-verdâtre. Favorisé par le froid qui régnait alors, je parvins à condenser une partie de ce gaz. Le nitrite d'oxide d'éthyle bout à 16° et demi ; il surnage l'eau. Le produit obtenu de la brucine représentait un liquide non miscible à l'eau qui tombait au fond de l'acide nitrique étendu, et qui, par conséquent, était plus pesant que l'eau ; il entrait en ébullition de 70 à 75°. Le gaz de ce corps

Digitized by Google

est absorbé facilement par l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

Comme on le voit, toutes ces propriétés se réunissent pour autoriser à conclure que le produit de la décomposition de la brucine par l'acide nitrique ne peut point être confondu avec le nitrite d'oxide d'éthyle.

D'après les *Comptes-rendus* (1841, p. 262), M. Dumas fit part à l'Académie d'une note de M. Gerhardt, annonçant que ce chimiste était parvenu à produire de l'acide valérianique en faisant agir la potasse sur l'indigo. On projette, dit M. Gerhardt, de l'indigo par petits fragments dans de l'hydrate de potasse en fusion, qui le dissout avec dégagement assez abondant de gaz ammoniac et de gaz hydrogène. Le résidu contient du carbonate et du valérianate de potasse. Il entre dans les éléments de l'indigo (ainsi s'exprime M. Gerhardt) 14 équivalents d'eau, et ce corps se résout en 1 équivalent d'acide valérianique, 6 d'acide carbonique, 1 d'ammoniaque et 6 d'hydrogène.

Ce procédé est tellement avantageux, au dire de M. Gerhardt, qu'avec son secours on peut, dans l'espace d'une heure, se procurer des quantités considérables d'acide valérianique.

L'expérience a été répétée avec le plus grand soin, et avec le bleu d'indigo le plus pur, par divers chimistes, entre autres par M. Muspratt. On a constaté qu'il ne se produit pas la moindre trace d'acide valérianique, et que l'action de la potasse sur l'indigo ne donne lieu non plus à aucun dégagement d'ammoniaque.

Ces deux découvertes de M. Gerhardt sont caractéristiques. Pour croire à la production du nitrite d'oxide d'éthyle par un mode obscur et inaccoutumé de décomposition, il n'a pas besoin de recourir à l'analyse, l'odeur lui suffit ; l'odeur est même complétement superflue pour admettre la formation de l'acide valérianique aux dépens de l'indigo ; la vérité ressort d'elle-même dans les formules qu'il donne.

On voit quelle latitude M. Gerhardt lui-même se donne quand il s'agit de prouver une assertion. Nous verrons qu'il n'en est plus de même lorsque ce chimiste examine les opinions d'autrui, quand il s'attache à des *faits* très simples observés par d'autres.

La formation de l'éther nitreux a paru, on le conçoit sans peine, fort singulière à M. Gerhardt ; il y avait impossibilité absolue qu'il se fût trompé, et, pour en finir tout d'un coup avec les doutes des autres, rien ne lui a paru plus simple que de déclarer faux tout ce qui a été observé et écrit jusqu'ici au sujet du nitrite d'oxide d'éthyle. « *Il n'y a pas*, dit-il, *de nitrite d'oxide d'éthyle ;* la formation de ce corps est toujours accompagnée de celle de l'aldéhyde ;

Digitized by Google

par conséquent, il est impossible de le convertir par le traitement, au moyen de la potasse, en alcool et en nitrite de potasse, *et jamais la production de ce dernier sel n'a été observé en pareil cas.* M. Liebig, continue-t-il, a bien, je l'avoue, obtenu du nitrite d'oxide d'éthyle qui était exempt d'aldéhyde, et qu'il dit aussi se décomposer par la potasse en nitrite de potasse et en alcool; mais il ne prétend pas avoir fait réellement l'expérience, et je considère la décomposition dont il parle comme une simple supposition à laquelle il s'est trouvé conduit par ses vues sur les combinaisons d'éthyle. »

Dans mon mémoire (t. xxx, p. 144 des *Annales*), j'avais dit que, *traité par une dissolution alcoolique de potasse*, l'éther nitreux pur, préparé d'après ma méthode, se réduit en nitrite de potasse et en alcool, *sans brunir*, comme il arrive à celui qui contient de l'aldéhyde. Chacun voit que la décomposition par la potasse était un moyen de démontrer la présence de l'aldéhyde. En rappelant que mes efforts pour observer un éther nitreux exempt d'aldéhyde n'avaient alors d'autre but que de constater la manière d'agir de la potasse envers ce corps, parce que je ne regardais pas comme impossible qu'en cette circonstance il se produisit du cyanate (fulminate?) de potasse, je n'ai pas besoin de rien ajouter pour prouver l'exactitude de mon observation.

Si, en m'appuyant sur ces faits, je soutiens que M. Gerhardt procède dans ses assertions avec une inconcevable légèreté, je ne vais pas à beaucoup près aussi loin qu'un de mes amis qui, dans un colloque à ce sujet, me disait en propres termes qu'il regardait M. Gerhardt comme un menteur éhonté, et réellement on doit convenir que cette opinion ne manque pas de fondement, si M. Gerhardt ne peut être justifié, ni quant à la découverte de la production de l'acide valérianique et du nitrite d'oxide d'éthyle, ni quant à ses vues sur la constitution de l'éther nitreux.

Les exemples qui viennent d'être cités suffiront pour caractériser les découvertes du chimiste de Montpellier. Je passe à l'examen de ses méthodes d'analyse.

Dans une première notice sur la quinoline, M. Gerhardt donne pour formule de la composition de cette base $C^{18}H^{22}N^{2}O^{2}$; dans une autre, il lui assigne celle-ci $C^{38}H^{40}N^{4}$. D'après l'une la quinoline contient de l'oxigène, et d'après l'autre elle n'en renferme pas. Ce sont là de ces choses qui peuvent arriver à tous les chimistes; mais voici qui est caractéristique.

D'après la première formule, il était difficile d'expliquer comment la quinoline se produit aux dépens de la quinine, de la cinchonine, etc. Que fait M. Gerhardt? Au lieu de soupçonner une erreur

Digitized by Google

dans sa propre analyse de la quinoline, il n'admet pas qu'on puisse élever le moindre doute à cet égard ; mais il s'en prend à l'inexactitude des analyses de la quinine, de la cinchonine et de la strychnine faites par d'autres chimistes. « Dans tous les cas, dit-il, la formule de la quinine donnée par M. Regnault est inexacte ; mais j'ai raison de croire que ses analyses sont justes. D'après ses analyses, je calcule ainsi la formule de la quinine $C^{38}H^{44}N^4O^4$; mes nouvelles analyses confirment la composition admise par M. Regnault : cependant je corrige la formule $C^{40}H^{44}N^4O^4$. » Par ce moyen fort simple, la formation de la quinoline devient tout-à-coup explicable; il n'y avait plus à mettre en doute l'exactitude de la formule. Mais vint ensuite la nouvelle formule d'après laquelle la quinoline contenait plus de carbone sans oxigène. Que fit alors M. Gerhardt? Comme par un coup de baguette, les anciennes formules rentrèrent en grâce : la quinine n'est plus $C^{38}H^{44}N^4O^4$, mais, comme je l'avais trouvé onze ans auparavant $C^{40}H^{48}N^4O^4$; la strychnine n'est plus $C^{40}H^{44}N^4O^4$, mais $C^{44}H^{48}N^4O^4$!

Que penser d'une pareille méthode d'analyse, si l'on ajoute encore que la nouvelle formule de quinoline a été infirmée, quant à l'hygène, par Bromeis ?

Dans une autre communication faite par M. Gerhardt à l'Académie sur le mellon, il fait cet remarque : « La rédaction de mon *Précis de chimie organique* m'a fourni l'occasion de m'occuper des corps si intéressants que Liebig a obtenus par la distillation sèche des sulfocyanures métalliques. Cette étude m'a fait découvrir plusieurs erreurs qu'on trouve répétées dans tous les ouvrages de chimie, et qui embrouillent surtout l'histoire de ces corps.

» Le mellon ne joue pas le rôle d'un radical ; il se dissout dans la potasse caustique sans dégagement d'hydrogène, et l'acide acétique précipite de la dissolution des flocons blancs d'acide mellonhydrique de Gmelin ; mais cet acide contient de l'oxigène, comme partie intégrante. Ainsi le sel plombique sec contient de l'oxigène. Du reste, il ne saurait en être autrement ; car le mellon enchaîne directement les éléments de la potasse, comme c'est le cas pour l'isatine dans la conversion en isatates, pour le camphre dans la conversion en campholates de Delalande :

Acide mellonhydrique	$C^3H^2N^4O$
Sel potassique	$C^3(HK)N^4O$
Sel plombique	$C^3(HPb)N^4O$

» Ce qui prouve que l'acide mellonhydrique n'a pas la composition

Digitized by Google

que lui assigne la théorie des radicaux, c'est que, chauffé dans un tube de verre, ce corps donne du mellon et de l'eau, ainsi que du cyanhydrate d'ammoniaque. On a donc $C^3H^2N^4O = C^3N^4 + H^2O$. Considérons maintenant la manière dont le sulfocyanure d'ammoniaque se comporte à la distillation sèche. Ce sel laisse un résidu de couleur grisâtre, auquel Liebig a donné le nom de mélam ; *ce corps n'est*, d'après mes expériences, qu'un mélange de mellon et de mélamine. »

Je ne pouvais considérer ces communications faites à l'Académie que comme l'exposé des résultats d'un travail réellement exécuté ; il m'était d'autant moins possible d'en douter, que M. Gerhardt parle d'expériences qu'il a faites sur le mélam, et qui l'ont conduit à conclure que ce corps est un simple mélange de mellon et de mélamine. Quant à ce qui concerne cette conclusion, elle me parut tout d'abord jeter un jour fort suspect sur les autres conclusions de la note à l'Académie ; car la mélamine est très soluble dans l'eau chaude, et le mélam ne l'est pas. Ce dernier se dissout complétement dans l'acide chlorhydrique, et le mellon résiste à l'action de cet acide. Quoi qu'il en soit, les assertions de M. Gerhardt touchant le mellon et ses combinaisons me déterminèrent à examiner ces corps. J'ai décrit ce qui se passe pendant la fusion du ferrocyanure sec de potassium avec du soufre, qui se divise en trois périodes. Pendant la première, il se forme du sulfocyanure de potassium et il se sépare du cyanure de fer ; dans la seconde, il se produit du sulfocyanure de fer ; dans la troisième, à la chaleur rouge, il se dégage du carbure de soufre, il se forme du sulfure de fer, et, dans la masse fondue, on a du mellonure de potassium, le mellon de ce mellonure provenant du sulfocyanure de fer. Le sulfocyanure de potassium seul ne subit aucun changement, même à la chaleur rouge la plus intense ; il ne dégage pas de carbure de soufre ; il ne donne naissance ni à du sulfure de potassium ni à du mellonure de potassium. Autant que l'ont appris les expériences, le sulfocyanure de potassium ne contient ni hydrogène ni oxigène, et ces éléments n'ont pas été découverts non plus jusqu'ici dans le soufre ni dans le fer. Aucun des produits qui naissent de l'action réciproque de ces corps les uns sur les autres ne peut donc contenir d'hydrogène ni d'oxigène.

Voyons maintenant ce que M. Gerhardt dit à l'occasion de ces expériences. Depuis 1844, il publie un compte-rendu des progrès que la chimie a faits, surtout chez l'étranger, et dans le premier cahier il a promis que ce compte-rendu serait complet, sérieux et concis. En parlant de mon travail, il ne décrit que deux des méthodes que j'ai indiquées pour la préparation du mellonure de potassium.

Digitized by Google

Par hasard, la troisième méthode a été oubliée dans ce compte-rendu complet. M. Gerhardt dit dans une note qu'aucune de ces méthodes ne lui a réussi, même en opérant sur une livre de matière, quoiqu'il ait suivi exactement mes indications, et que deux chimistes très connus n'ont pas été plus heureux. Je suis loin d'être surpris de cela; mais il m'est bien permis de demander quelle est la méthode d'après laquelle M. Gerhardt a préparé les combinaisons de mellon dont il communique les analyses et les formules à l'Académie. Ou bien une de mes méthodes lui a réussi, il a obtenu les sels, il en a fait l'analyse; ou bien il a échoué, il n'a pas vu les sels, et il n'a point fait les analyses. Voici la manière dont il s'exprime au sujet de la formation du mellonure de potassium et des idées que je me suis faites à cet égard.

« D'après ces deux méthodes (je viens de dire qu'il y en a trois), M. Liebig a été naturellement conduit à admettre que, sous l'influence de la chaleur, le sulfocyanure de potassium se résout en mellonure de potassium, carbure de soufre et sulfure de potassium (suivent les formules qui représentent cette transformation). Tout cela peut être parfaitement vrai, quoiqu'on n'en ait pas la preuve directe. Mais M. Liebig ne fait-il pas concourir un autre corps encore, ne dissout-il pas son produit dans l'eau? *Sans rien changer aux faits observés*, on peut, aux équations précédentes, substituer les deux suivantes : le sulfocyanure de potassium se partage en sulfomellonure de potassium ($C^6N^4+S^2K^2$), sulfure de potassium et carbure de soufre. Le sulfomellonure de potassium se résout, avec deux atomes d'eau, en sulfhydrate potassique et mellonure de potassium qui, d'après ma formule (celle de M. Gerhardt), contient les éléments du mellon, eau et potasse. »

Je me suis donné beaucoup de peine pour chercher les *faits observés* qui ont conduit M. Gerhardt, *sans y rien changer*, à la manière dont il explique la formation du mellonure de potassium; mais j'avoue, à mon grand regret, que de tout ce qu'il m'attribue par rapport à la production de ce corps, pas un seul mot ne se trouve dans mon mémoire. Je n'ai donc pas fait l'observation inexacte que, sous l'influence de la chaleur, le sulfocyanure de potassium se transforme en sulfure de potassium, carbure de soufre et mellonure de potassium. Jamais personne, ni moi ni personne autre, n'a observé qu'il se produisît alors ni du sulfure de potassium ni du sulfhydrate potassique.

L'ami dont j'ai parlé soutient d'après cela que, sciemment et contrairement à mes propres paroles, M. Gerhardt cherche à in-

Digitized by Google

duire les chimistes en erreur, eu égard à mes assertions; il se sert même d'une expression plus dure, et l'on doit avouer que sa manière de voir ne manque pas de justesse, si le chimiste de Montpellier ne trouve pas le moyen de se justifier.

« La formation des mellonures, dit M. Gerhardt, ne pouvant pas trancher la question, voyons si les analyses le font.

» Si les mellonures sont exempts d'hydrogène et d'oxigène, ils ne doivent pas donner d'eau à l'analyse.

» Or, toutes les analyses récentes de M. Liebig ont donné de l'eau. A la vérité, les sels d'argent et de potassium en ont donné un peu moins que ne l'exigerait ma formule; mais la différence rentre dans les limites des erreurs d'observation. »

Dans mon mémoire, il est dit à ce sujet que le mellonure de potassium contient 5 atomes d'eau, dont 4 s'échappent à 100°, et le cinquième de 120 à 150°; ce dernier atome, en se dégageant, boursoufle légèrement le sel, qui, à l'état fondu, représente un liquide épais, et qui, après le refroidissement, se prend en une masse cristalline, laquelle se contracte avec force, de manière qu'il se forme dans son intérieur des excavations qui sont remplies de cristaux aciculaires. Chauffé dans des vases clos au-delà de son point de fusion, le mellonure de potassium dégage des gaz azote et cyanogène, et laisse du cyanure de potassium.

Je m'étais donc assuré que le sel sec, comme celui d'argent, ne donne aucune trace d'eau. A cela, il faut encore ajouter ce qui suit. A l'occasion de la détermination du carbone, j'avais remarqué qu'en faisant rougir le mélange dans le tube de combustion il apparaissait de l'eau. Celle-ci pouvait provenir ou d'eau contenue dans les combinaisons, et qui m'avait échappé, ou bien être de l'eau hygroscopique inévitable dans ces méthodes d'analyse. La balance seule pouvait décider la question, et je n'ai pas négligé d'y recourir.

1,242 gr. de mellonure de potassium donnèrent 8 milligr. et demi d'eau; dans une seconde expérience, 0,814 gr. fournirent 22 milligr. d'eau.

Si le mellonure de potassium était composé comme l'indique la formule de M. Gerhardt, la première quantité aurait dû fournir *soixante-douze*, et la seconde *cinquante* milligrammes d'eau.

2,174 gr. de sel d'argent donnèrent 0,031 gr. d'eau, tandis que d'après la formule de M. Gerhardt la quantité de celle-ci aurait dû être de *quatre-vingt-neuf* milligrammes.

Digitized by Google

Et ce sont des différences que le professeur de Montpellier prétend ne pas dépasser les limites des erreurs d'observation!

M. Gerhardt fait remarquer en dernier lieu « que M. Liebig a obtenu également par l'analyse de l'acide mellonhydrique des nombres qui s'élèvent contre sa théorie. L'expérience lui a donné, pour 100 d'acide carbonique, une fois 19,62, d'eau et une autre fois 27,26. Or, d'après sa manière de voir, il aurait dû obtenir 6,82 d'eau p.c. d'acide carbonique; d'après la mienne (de M. Gerhardt), 13,64, et il en a obtenu 19,62 et 27,27! »

Il est dans les événements de la vie humaine que les déceptions et les ruses les plus subtiles soient démasquées par des circonstances inexplicables et tout-à-fait insignifiantes. Telles sont les fautes d'impression dans les nombres qui se sont glissées dans mon mémoire par rapport aux quantités relatives d'eau et d'acide carbonique produits par la combustion du mellonhydrate potassique. Mon journal porte qu'il fut réellement obtenu dans la première expérience 9,62, et dans la seconde 7,26 d'eau p. c. d'acide carbonique. Je demeure donc convaincu que tout l'édifice des conclusions et des analyses de M. Gerhardt n'a pas d'autre fondement que ces fautes d'impression, pour moi si précieuses aujourd'hui.

M. Gerhardt continue: « Malgré toutes mes objections, M. Liebig s'en tient à sa première manière de voir. Il est possible que son opinion soit justifiée par des faits que son Mémoire ne contient pas, mais il paraît évident à tout homme impartial que les analyses rapportées ne l'appuient nullement. J'aurais voulu attendre pour me prononcer ainsi la fin de quelques expériences que j'ai commencées; mais les attaques auxquelles ma note a été en butte de la part de M. Vœlkel, et l'empressement avec lequel ces attaques ont été recueillies par deux chimistes français qui en ont tout-à-fait défiguré le sens, me font un devoir d'exprimer sans délai *la vérité* à cet égard. »

Dans le même temps que M. Gerhardt mettait en lumière le vrai sens de mes expériences, ainsi qu'on vient de voir qu'il l'a fait, je reçus de lui une lettre par laquelle il me priait incidemment de ne pas prendre en mauvaise part la conduite qu'il avait suivie envers moi, et de n'y pas attacher plus d'importance que la chose n'en avait; que c'était une affaire beaucoup trop minime pour moi; que son unique but avait été de repousser les attaques malveillantes de MM. Millon et Reiset, et qu'il n'avait point eu l'intention de s'élever contre moi. On conçoit que j'ai laissé cette lettre sans réponse, mais j'avoue que le moyen dont M. Gerhardt a fait choix pour se mettre à l'abri des attaques me semble tout nouveau. Dans la vue

Digitized by Google

de punir deux chimistes estimables et habiles de n'avoir pas jugé à propos de passer sous silence dans leur annuaire quelques remarques de M. Vœlkel contre lui, il n'a rien trouvé de mieux à faire que de jeter la pierre à son maître, à l'homme qui ne lui avait jamais fait que du bien.

Les recherches sur le mellon et ses combinaisons dont il vient d'être parlé ont paru le mois dernier, et elles ont été communiquées à l'Académie, en commun avec M. Laurent (*Comptes-rendus*, septembre 1844, p. 680). Si je ne laisse pas échapper cette occasion de m'expliquer sur le compte de M. Laurent, il faut ne point perdre de vue à quel homme il s'est associé.

Je regarde M. Laurent comme un des chimistes de notre époque qui ont le plus de talent et d'esprit ; mais la nature l'a doué d'une envie démesurée de dominer et d'une jalousie implacable, dirigée surtout contre ses compatriotes. Aucune de ses belles recherches n'a de valeur pour lui que quand elle lui fournit le moyen de détruire la satisfaction dont d'autres se croient autorisés à jouir en récompense de travaux consciencieux et pénibles. Ce que les autres font de bien n'a de mérite qu'en tant qu'il accroît ses propres richesses ; mais leurs erreurs sont des crimes qui ne sauraient être assez durement punis. Tout ce qu'il crée paraît avoir pour unique but de rapetisser les autres, et de se montrer à leurs dépens couvert de clinquant comme un héros de théâtre. En dehors de lui, il n'y a point de science : dans ses efforts impuissants pour obliger les chimistes à ne regarder comme vrai que ce qui lui semble tel, et à emprisonner leur esprit dans la boîte fabriquée par lui, il s'humilie lui-même, et détruit sa propre influence, qui pourrait être si utile.

C'est à cette malheureuse disposition, dont pendant longtemps je me suis flatté en vain qu'il reviendrait, que nous sommes redevables de cette série de lois naturelles dont l'une renverse l'autre : nous autres Allemands, nous en sommes dégoûtés depuis longues années déjà, et personne chez nous n'y fait plus attention.

Combien les constellations qui brillent le plus sur l'horizon de la chimie paraissent petites lorsqu'on les compare à celles sous lesquelles M. Laurent est né !

Où sont les lois de la nature que Laplace, Berthollet, Gay-Lussac, Dulong, Chevreul, Dumas, Pelouze, Frémy, Malaguti, Péligot, ont découvertes? Tout disparaît en face des richesses incalculables que la corne d'abondance de M. Laurent a déjà versées devant nous et nous promet encore! Mais qui peut lutter contre son destin? M. Laurent n'ayant d'estime pour personne autre que pour lui, personne ne veut lui accorder la moindre valeur. Il y a certainement

Digitized by Google

injustice de part et d'autre ; mais telle est la marche des sentiments et des passions des hommes.

Tourmenté par ce besoin incessant de domination et d'envie, M. Laurent a découvert en M. Gerhardt un homme dont les sentiments ressemblaient aux siens, et une monstrueuse alliance fut aussitôt conclue.

M. Laurent fait des expériences qui prouvent irréfragablement les lois de M. Gerhardt, et, de son côté, M. Gerhardt prouve que M. Laurent est infaillible. Le chimiste à sang demi-français se charge de mettre en pièces les Allemauds ; celui dans les veines duquel coule du véritable sang français fait un auto-da-fé des hérétiques ses compatriotes.

Qu'on n'aille pas croire que, par compensation, M. Gerhardt favorise les Français, et M. Laurent se montre équitable envers les Allemands. C'est tout le contraire qui a lieu. Ainsi, par exemple, dans ma *Chimie organique*, que M. Gerhardt a traduite en français, j'avais, à l'occasion des corps gras, voulu reconnaître les grands services rendus par quelques chimistes français; je m'étais exprimé ainsi :

« Nous sommes redevables à Chevreul du principe qui domine » aujourd'hui dans les analyses de chimie organique, celui de sou- » mettre un corps à une série de changements, d'après l'enchaîne- » ment desquels on en conclut la nature. Ce principe le conduisit à » de nombreuses découvertes, et le garantit des erreurs à une » époque où tout était erreur dans la chimie organique. Dans ce » temps où l'on n'en appréciait pas encore la haute portée, on faisait » des analyses et des observations ; mais on ne faisait rien pour que » la lumière perçât l'obscurité profonde qui enveloppait la science.

» De 1824 seulement, époque à laquelle Dumas et Boullay ont » appliqué ce principe à l'analyse des espèces composées de l'éther, » date la puissante impulsion qu'a reçue la chimie organique. » Ce passage a été supprimé par M. Gerhardt sans qu'il me consultât, et sans, par conséquent, que je pusse l'en empêcher : la conséquence a été pour moi la perte de l'amitié d'un des hommes les meilleurs et les plus nobles.

Le travail de MM. Laurent et Gerhardt est inséré dans les *Comptes-rendus de l'Académie* (t. XXI, p. 679). Voici ce qu'on y trouve :

« Il y a quelques mois, j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie une loi touchant les composés organiques qui contiennent de l'azote, de l'arsenic et du phosphore. Cette loi est que, dans tous les composés organiques, la somme des atomes de l'azote et de l'hydro-

Digitized by Google

gène est toujours divisible par le nombre 4. En partant de là, j'ai été conduit à répéter les analyses de plusieurs corps dont les formules étaient en contradiction avec cette loi ; et l'expérience a confirmé la justesse de celle-ci. J'appelle l'attention sur un fait, c'est qu'à l'exception des mellonures, tous les corps sur la pureté desquels on pouvait compter s'accordaient avec cette loi.

» D'un autre côté, M. Gerhardt a proposé l'emploi de nouveaux équivalents, qui l'ont conduit à nier l'exactitude des formules des combinaisons de mellon.

» M. Liebig s'est empressé de les soumettre à un nouvel examen, et il a conclu de là que les formules précédemment admises des mellonures devaient être conservées.

» Le mellon contient $C\ Az^8$. Ce corps se comporte comme le cyanogène. En effet, quand on le traite par la potasse, on obtient du mellonure de potassium $C^{12}Az^8K$; en ajoutant un acide, on obtient de ce sel de l'acide mellonhydrique $C^{12}Az^8H^2$.

» Si l'on chauffe l'acide mellonhydrique, on obtient de l'hydrogène et du mellon.

» Telle est l'analyse de l'habile chimiste de Giessen. Si ces formules sont exactes, il y a impossibilité de comprendre comment du mellonure de potassium se produit avec le mellon et la potasse ; en outre, nous n'avons aucun exemple d'une réaction aussi singulière que celle qui est donnée par l'acide mellonhydrique sous l'influence de la chaleur. Comme on voit, les mellonures ne contiennent ni hydrogène ni oxigène ; les résultats auxquels nous sommes arrivés sont tout-à-fait différents de ceux de M. Liebig, et ils s'accordent parfaitement avec les réactions.

» Le mellonure d'argent, desséché à 130°, contient exactement 1 équivalent d'hydrogène. Ce sel, ainsi que le mellonure de potassium, contient 2 équiv. d'oxigène.

» Enfin l'acide mellonhydrique contient 2 équiv. d'hydrogène et 2 d'oxigène.

» Les formules de ces corps sont les suivantes :

Mellonure de potassium	$C^{12}Az^8H^2KO^2$ à 180°
Mellonure d'argent	$C^{12}Az^8H^2AgO^2$ à 130°
Acide mellonhydrique	$C^{12}Az^8H^4O^2$ à 180°

» On a donc :

$$\underbrace{C^{12}Az^8}_{\text{Mellon.}} + \underbrace{H^2KO^2}_{\text{Hyd. de potasse.}} \text{ mellonure de potassium.}$$

Digitized by Google

» A chaud :

$$C^{12}Az^8H^2O^2 = C^{12}Az^8 + H^2O^2.$$

» On pourrait, en face des assertions contradictoires de M. Liebig, demeurer incertain entre les siennes et les nôtres. Un seul fait suffit pour décider la question sans réplique.

» Si l'acide mellonhydrique avait la composition que M. Liebig lui attribue, il devrait perdre, par l'action de la chaleur, 1 équiv. d'hydrogène, c'est-à-dire 1 p. c. de son poids.

» Si notre formule est exacte, la perte doit être de 15 à 16 p. c. Mais l'acide mellonhydrique desséché à 180° perd, à une température plus élevée, non pas 1 p. c., mais 15 à 16, et ce qui se dégage n'est pas de l'hydrogène, mais de l'eau.

» Lorsqu'on considère le grand nombre d'analyses que nous avons corrigées ; quand on reconnaît que toutes ces rectifications confirment les équivalents de M. Gerhardt et ma loi des corps nitrogénés, on ne peut différer d'admettre et les uns et les autres, et l'on se trouve débarrassé d'une foule d'hypothèses qui, depuis longtemps déjà, retardaient la marche de la science. »

Il suffira de comparer ce que j'ai dit plus haut pour voir que toutes ces formules sont absolument les mêmes que celles auxquelles M. Gerhardt était arrivé tout seul neuf mois auparavant, avec cette différence toutefois qu'elles prennent le cachet des faits réels par l'addition des températures de 180, 130, 180°, auxquelles les combinaisons ont été desséchées.

Ces communications de faits et d'analyses faites à l'Académie sont du nombre de celles que mon ami qualifie de falsifications intentionnées, et qu'on doit regarder comme telles tant que MM. Gerhardt et Laurent n'auront pas montré en quel endroit de mon mémoire et de mes écrits il a jamais été dit qu'on peut obtenir du mellonure de potassium en faisant dissoudre du mellon dans une solution de potasse ; en quel lieu j'ai dit que l'acide mellonhydrique se transformait par la chaleur en mellon et en gaz hydrogène. Ce sont là de pures inventions de leur part.

Pour apprécier la justesse des formules données par MM. Gerhardt et Laurent, je ferai les remarques suivantes :

Il est dit dans mon mémoire que 1,371 de mellonure de potassium ont fourni 1,012 de salpêtre fondu, correspondant à 28,51 de potassium. Si le mellonure de potassium contenait, d'après la formule de MM. Gerhardt et Laurent, 1 équiv. d'eau et 1 équiv. d'oxigène, l'analyse n'aurait pu donner que 25,2 de potassium.

Dans l'analyse du mellonure d'argent, j'ai obtenu, en faisant réa-

Digitized by Google

gir le sel sec, 53,03 p. c. d'argent. Si ce sel avait contenu 1 équiv. d'eau et le métal à l'état d'oxide, je n'aurais pu obtenir que 49,9 p. c. d'argent.

Ce qui prouve bien que MM. Gerhardt et Laurent n'ont fait connaître aucune expérience sur le mellon et ses combinaisons, c'est ce qu'ils disent au sujet de l'acide mellonhydrique.

Je n'ai pas pu dans mon travail donner une nouvelle analyse de cette combinaison, parce que je ne suis point parvenu à obtenir par la potasse ce corps blanc précipitable du mellonure de potassium par les acides, et que j'ai décrit sous le nom d'acide mellonhydrique. Laissant de côté que ce corps est un sursel, et que sa composition est exprimée par la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^{18}N^{12}H^{2} \\ K \end{matrix}\right\}$$

M. Gerhardt ne pouvait avoir ni entendu désigner ni obtenu un autre corps sous le nom d'acide mellonhydrique. Mais ce corps, desséché à 180°, perd, quand on le soumet à une température plus élevée, non pas 1 p. c., ni 15 à 16, mais 83, et ce qui se dégage n'est ni de l'hydrogène ni de l'eau, mais un mélange de gaz acide cyanhydrique, de cyanogène et d'azote. Les 17 p. c. qui restent sont du cyanure de potassium. Si MM. Gerhardt et Laurent ont réellement produit, comme ils le prétendent, le corps qui a été regardé jusqu'ici comme de l'acide mellonhydrique, je regarde comme une chose impossible qu'il leur ait échappé que ce corps contenait du potassium.

Outre ce sursel, il en existe encore un second qu'on peut aisément se procurer en versant dans une dissolution concentrée et chaude de mellonure neutre de potassium, de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le précipité blanc qui apparaît soit redissous. Ce sel cristallise en masse noire et contient 22 p. c. de potassium. Essaie-t-on d'enlever tout l'alcali à l'acide mellonhydrique, par l'action prolongée des acides, il se décompose avec formation d'ammoniaque en de nouvelles combinaisons solubles dans l'eau.

Ainsi, quand on considère les analyses des combinaisons de mellon que MM. Gerhardt et Laurent ont corrigées, quand on pense que toutes ces rectifications ne confirment pas les équivalents du premier ni la loi des combinaisons nitrogénées du second, il faut nécessairement différer d'admettre l'un et l'autre, et l'on sera réduit à se contenter des hypothèses employées jusqu'à présent, hypothèses qui hâtent la marche de la science, en ce sens qu'elles nous garantissent de conclusions précipitées.

Digitized by Google

La loi de MM. Laurent et Gerhardt, ou ce qu'ils nomment ainsi, n'a pas du tout ce qui doit faire le caractère d'une loi de la nature.

Nous ignorons ce que c'est qu'un atome d'azote, de phosphore, d'arsenic, et les chimistes ne sont pas d'accord sur l'équivalent de l'azote. Comment donc parler là de lois naturelles? Si Berzélius ne s'était pas montré plus difficile que les deux associés; si, au lieu de s'assujettir pendant nombre d'années à un travail pénible, il s'était contenté de corriger à son caprice le nombre de Richter et de Wenzel, je crois qu'alors la *raison* Laurent et Gerhardt ferait très peu parler d'elle. Je n'ignore pas qu'un bon grain peut être enfoui dans le fumier, et je crois très méritoire aussi de chercher ce grain, de le trouver; mais il est déplorable de voir deux coqs sautiller sur le tas de fumier, en faisant aux poules et aux canards qui les écoutent un tableau anticipé de la beauté, de la grosseur, du bon goût et des autres excellentes qualités du grain. Ce qui pousse ne fait pas de bruit, me disait naguère un ami, et qui possède réellement une chose n'y attache pas trop d'importance.

Ces prétendues lois sont tout au plus des règles qu'on observe jusqu'à ce qu'on ait appris à connaître les exceptions. J'abandonne ici M. Laurent, et je reviens à M. Gerhardt. Pour montrer dans son entier le système que suit M. Gerhardt, je crois nécessaire d'appeler l'attention des chimistes sur un livre remarquable qu'il a publié en 1844, son *Précis de chimie organique.*

Si l'on élague de ce livre les belles pensées que M. Persoz a développées il y a quelques années dans son ouvrage, ce qui reste comme appartenant en propre à l'auteur est un monument de déceptions et d'arbitraire tel qu'on n'en a jamais vu en littérature. Chaque page fournirait des preuves à l'appui de cette assertion; j'en citerai seulement quelques unes.

Pag. 430 M. Gerhardt traite de l'acide allanturique, pour la composition duquel il donne la formule $C^3H^6N^2O^3$, justifiée par les remarques suivantes. La formule de M. Pelouze $C^{10}H^{14}N^8O^{10}$ correspond à la formule $C^3H^{4,2}N^{2,7}O^{2,4}$, que j'exprime par $C^3H^4N^2O^3$, en transformant les décimales en nombres entiers. M. Gerhardt indique ailleurs le but dans lequel ce changement a été opéré ici, à l'occasion de l'acide allanturique. MM. Liebig et Woehler, dit-il, décrivent sous le nom d'acide mykomélinique un produit de l'action de l'ammoniaque sur l'alloxane, qui, selon toute apparence, est identique avec l'acide allanturique de M. Pelouze, et, si cela est exact, comme nous le croyons, l'action de l'ammoniaque sur l'alloxane produit d'abord de l'eau et de l'allantoïne, puis de l'urée et de l'acide mykomélinique $C^3H^4N^2O^3$. Je viens de dire comment

Digitized by Google

M. Gerhardt était arrivé à la formule de l'acide allanturique. Au moyen d'un pareil artifice, il est parvenu à traduire en $C^3H^4N^2O^3$ la formule de l'acide mykomélinique, à laquelle Woehler et moi nous étions arrivés par notre analyse.

Nous apprenons par là deux choses : 1° comment on arrive à des formules exactes ; 2° comment on s'y prend pour démontrer l'identité de deux corps.

Pour arriver à des formules exprimant avec exactitude la composition d'un corps, il faut prendre les poids proportionnels trouvés au moyen de l'analyse, les diviser par un nombre quelconque, et quand l'opération donne des fractions, réduire celle-ci en nombres entiers. Quant à la manière de démontrer l'identité de deux corps, elle est d'une admirable simplicité ; il suffit de faire comme un cordonnier dont les souliers vont à tout le monde : quand le pied est trop court, il rogne le bout et le talon ; quand il est trop grand, il l'emplit de paille. Que l'acide allanturique soit incolore et déliquescent à l'air, tandis que l'acide mykomélinique est jaune et insoluble dans l'eau, ce sont là des choses dont on n'a point à se préoccuper.

Le tableau que j'ai cherché à faire du caractère et de la tendance de M. Gerhardt sera complété par les traits suivants.

Le même procédé auquel il avait eu recours pour démontrer l'identité des acides allanturique et mykomélinique lui a servi pour convertir en $C^3H^4O^4O^2$ la formule $C^6H^9N^9O^3$ de l'ammélide, à laquelle j'étais arrivé, et que Knapp a confirmée.

J'ai décrit naguère avec Woehler un mode particulier de décomposition de l'urée par le moyen duquel on obtient un corps qui, de même que l'ammélide, se transforme en ammoniaque et acide cyanurique quand on le traite par les alcalis et les acides, mais dont la composition diffère de cette substance ; dans la notice qu'en donne M. Gerhardt, on lit ce qui suit : « Liebig et Woehler regardent ce corps comme nouveau, mais ce n'est autre chose que l'ammélide. J'ai fait quelques expériences sur ce prétendu nouveau corps ; j'ai entre autres produit et analysé la combinaison d'argent de Knapp, qui est C^3 (H^3Ag) N^4O^2. Si Liebig et Woehler avaient eu égard aux formules de l'ammélide indiquées dans mon livre, ils auraient trouvé de suite que toutes les propriétés coïncident avec celles de cette dernière substance ; je démontrerai prochainement cette identité dans un travail sur les mellonures. » M. Gerhardt termine en citant l'expérience suivante : « Lorsqu'on chauffe doucement de l'urée, il ne se dégage autre chose que de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, et le résidu est de l'ammélide pure. »

Digitized by Google

Un fait remarquable, c'est qu'on n'obtient notre nouveau corps de l'urée qu'en distillant celle-ci à une très haute température, et avec autant de rapidité que possible.

Quant à ce qui concerne l'assertion de M. Gerhardt relativement à la composition de la combinaison d'argent de Knapp, il a évidemment échappé à sa mémoire qu'en divisant une formule de l'ammélide par le nombre 2, et réduisant les fractions en nombres entiers, il était déjà arrivé (pag. 442 de son *Précis*) à une nouvelle formule, et par là à la découverte de l'ammélide qui résulte de la décomposition de l'urée.

Après que Hoffmann, dans son travail sur les bases organiques du goudron de houille, eut dit qu'il était tenté de croire le leucole identique avec la quinoline, il avait fait remarquer que la manière de se comporter de ce corps avec l'acide chromique était la principale circonstance qui s'élevait contre un tel rapprochement.

On trouve ensuite dans les *Comptes-rendus* de M. Gerhardt (page 31) qu'il a sujet de croire à l'identité du leucole de Runge avec la quinoline. Naturellement il n'est pas question de ce qu'avait déjà dit Hoffmann.

Hoffmann a trouvé le moyen de faire disparaître la contradiction que présentait la manière de se comporter le leucole avec l'acide chromique; jusqu'à présent, il n'a encore rien publié à cet égard, de sorte que pour se justifier, M. Gerhardt a encore le champ libre, et qu'il peut nous dire sur quoi il se fonde pour croire à l'identité des deux substances.

Chacun connaît le beau travail de Wertheim sur l'huile d'ail, et celui de Will sur l'huile de moutarde. Will termine le sien en indiquant de la manière suivante les rapports des deux substances l'une avec l'autre. L'analyse de Wertheim donne, je crois, la clef de la constitution de l'huile de moutarde; si l'on considère cette dernière comme un sulfo-cyanure d'allyl, nous avons la série suivante :

Allyl	C^6H^5
Oxide d'allyl	C^6H^5O (obtenu par Wertheim).
Sulfure d'allyl	C^6H^5S (huile d'ail).
Sulfocyanure d'allyl	$C^6H^5S^2Cy$ (huile de moutarde).

Sans ajouter un mot des développements qui se trouvent ensuite dans le mémoire de Will, chacun voit ce qu'il a voulu dire : il aurait dit davantage s'il avait réussi, comme il l'essaya, à convertir l'huile de moutarde en huile d'ail par le moyen du potassium. Cette

Digitized by Google

découverte était réservée à Wertheim, et l'on a eu ainsi l'un des plus beaux exemples de l'existence des radicaux organiques composés.

M. Gerhardt rend compte des travaux de Wertheim et de Will, mais en évitant avec soin toute allusion au rapport existant entre l'huile de moutarde et l'huile d'ail, et que Will avait signalé. Il avait déjà résolu de profiter de l'existence de ces rapports pour s'en faire une découverte. En effet, dans le cahier suivant des *Comptes-rendus*, nous trouvons la découverte déjà faite et publiée. En faisant réagir du potassium sur l'essence de moutarde, j'espérais enlever le cyanogène ainsi qu'une partie du soufre, et mettre l'essence d'ail en liberté. Mes prévisions se sont entièrement réalisées. C'est une jolie expérience de cours.

» Quand, de la formule de l'huile de moutarde, on soustrait celle de l'huile d'ail, il reste du cyanogène et du soufre dans des proportions telles, que par l'action du potassium il doit se former d'un côté du sulfocyanure et d'un autre côté du cyanure de potassium. L'huile d'ail C^6H^6S contient 66,31 p. c. de carbone. »

Les preuves que M. Gerhardt allègue pour faire voir qu'il est réellement parvenu à transformer l'huile de moutarde en huile d'ail lui paraissent irrésistibles. L'une d'elles consiste en ce que ce produit de la distillation de l'huile de moutarde sur du potassium a donné, non pas 66,31 p. c., mais seulement 58,8 de carbone (il n'est pas question du dosage du soufre), par conséquent que le résidu ne contient ni sulfo-cyanure ni cyanure de potassium.

La découverte de la conversion de l'huile de moutarde en huile d'ail est, comme on voit, d'une simplicité surprenante; à l'exception de la preuve que fournit l'organe olfactif de M. Gerhardt, toutes les autres parlent contre; mais que signifient de telles preuves quand il s'agit de la constatation d'un des faits les plus importants de la chimie?

Wertheim a dernièrement soumis aux chimistes ses expériences sur la conversion de l'huile d'ail en huile de moutarde, et sur celle de moutarde en huile d'ail; elles suffisent pour réduire à leur juste valeur celles de M. Gerhardt.

On m'excusera si je termine ici ces longues considérations, car les paroles me manquent pour exprimer l'indignation que m'inspire la conduite que M. Gerhardt s'est permise de tenir envers M. Berzélius.

La conduite de M. Gerhardt a toujours fait sur moi, dans ces dernières années, l'effet de celle d'un voleur de grand chemin qui, du fond de son repaire (les *Comptes-rendus* sérieux et concis) atta-

Digitized by Google

que les voyageurs étrangers et les dépouille de leur propriété. Paré de ce qu'il leur a enlevé, leurs habits et leurs bijoux, il se promène hardiment dans les rues. Mais ce manége ne peut durer longtemps. Dans un second article, j'examinerai ses théories. J'ajouterai seulement en note une réclamation de M. Mitscherlich, qui donnera un avant-goût de ce qui appartient réellement au chimiste de Montpellier, dans ce que ces théories peuvent avoir de valable (1).

(1) M. Gerhardt me reproche de lui avoir pris l'idée de l'élimination des atomes de l'eau et de la persistance des autres dans leur situation primitive; mais je l'ai déjà exposée, en 1834, dans le XXXIe vol. des *Annales de Poggendorff*, et plus particulièrement dans beaucoup d'autres passages de mon Manuel, notamment page 269 (3e édition, 1837). Je vous serais fort obligé si vous vouliez porter à la connaissance des lecteurs des *Annales de chimie* cette rectification, qui pourrait leur rester inconnue. (Extrait d'une lettre de M. Mitscherlich à M. Dumas, *Annales de chimie*, t. XV, p. 508.)

Digitized by Google

Revue Médico-Chirurgicale.

Faits d'anatomie. — Nerfs des membranes séreuses. — Structure des intestins. — Formation de la cellule organique. — II. *Faits de physiologie.* — Recherches sur les phénomènes de la digestion, du rôle de la salive et du suc pancréatique, suc gastrique. — Nutrition, formation de la graisse. — Sécrétions, lait et urine. — Locomotion, son état après la section des parties molles de la nuque. — Innervation, substitutions nerveuses, rétablissement de la sensibilité dans les lambeaux autoplastiques; fonction du système ganglionnaire; rapport du volume de l'encéphale avec l'intelligence. — Respiration, influence du mouvement sur la respiration. — III. *Faits d'anatomie pathologique.* — Accumulation du charbon dans les poumons des vieillards. — Transformation graisseuse des os et des artères. — Anévrisme artérioso-veineux. — Animaux microscopiques de MM. Gruby et Berger. — Procédé pour se rendre invulnérable. — IV. *Faits de physiologie pathologique.* — Possibilité de l'inflammation chez les animaux à sang froid. — Absorption et élimination des médicaments. — De la lymphe à l'état pathologique. — Influence de la grossesse sur la formation du cal. — Dangers de la guérison des varices. — V. *Faits de pathologie interne.* — Maladies des ouvriers qui fabriquent le tabac. — Maladies des ouvriers qui travaillent le cuivre. — Maladie causée par la canne de Provence. — Coloration du voile du palais dans l'ictère. — Du diapason comme moyen de diagnostic. — Action du sulfate de quinine sur la rate. — Ramollissement de l'occiput chez les enfants nouveau-nés

Dans cette revue, nécessairement rapide et incomplète, des travaux les plus importants publiés sur les différentes branches de la science médicale dans le courant de l'année 1845, nous ne suivrons pas ici la même marche que dans le compte-rendu de l'année dernière. Sans prendre en considération l'origine des faits, nous les présenterons suivant le rang qu'ils occupent dans les différentes parties dont se compose la médecine. Ainsi nous parlerons successivement de ce qui est relatif à l'anatomie, à la physiologie, à la pathologie interne ou externe, et enfin de la thérapeutique.

Nous espérons pouvoir signaler et quelques faits nouveaux et quelques aperçus ingénieux qui prouveront que l'on ne perd pas tout-à-fait son temps, et que la science marche, bien qu'avec une

Digitized by Google

certaine lenteur. On connait cette critique spirituelle et mordante à la fois d'un livre qui venait de paraître. Il y a, disait-on, du nouveau et du vrai : seulement, le nouveau n'est pas vrai, et le vrai n'est pas nouveau. Cette épigramme pourrait s'adresser à plusieurs des faits que nous allons passer en revue, ou du moins si nous n'osons rejeter certaines découvertes d'une manière absolue, du moins serons-nous obligé de ne les accepter que sous forme de doute, et, comme on le dit, sous bénéfice d'inventaire.

I. *Faits d'anatomie.*

Nerfs des membranes séreuses. — Si vous ouvrez les traités d'anatomie, même les plus récents, vous verrez que l'existence des nerfs dans les membranes séreuses est révoquée en doute; personne ne les a vus. D'un autre côté, tous les traités de pathologie interne proclament ce fait si remarquable de l'excessive douleur qui accompagne l'inflammation des membranes séreuses, et tout le monde de s'étonner comment un tissu dépourvu de nerfs peut être aussi sensible. Un mot cependant sur cette sensibilité. Certains tissus restent indifférents à l'action des agents mécaniques; on peut impunément les couper, les piquer, les pincer, sans que ces manœuvres déterminent la moindre sensation, et ces mêmes tissus, lorsqu'ils viennent à s'enflammer, causent des souffrances très vives; les séreuses sont dans ce cas : elles n'ont pas la sensibilité physique, elles ont seulement ce que M. Gerdy a appelé la *sensibilité morbide*. Mais enfin, quelle qu'elle soit, elle existe dans certaines conditions, et c'est cette existence qui suppose la présence de filets nerveux. Le problème était donc resté jusqu'à ce jour complétement insoluble; voici que, grâce à M. Bourgery, tout va s'éclaircir, et les séreuses vont rentrer dans la condition ordinaire de tout tissu sensible : elles sont douées de nerfs, et, dit l'anatomiste que je viens de citer, elles en renferment plus qu'aucun organe que ce soit de l'économie. « Une découverte de cette nature, fait-il observer, ne peut que satisfaire, sans les étonner, les esprits pénétrants qui savent que l'anatomie, bornée jusqu'à présent à l'étude des masses organiques, n'a encore existé que pour le zoologiste et le chirurgien, tandis que presque tout est à faire dans l'anatomie de texture, la seule qui puisse être utile au physiologiste, au médecin et au savant philosophe. » C'est au microscope que M. Bourgery doit cette découverte; mais il assure qu'il n'est besoin que d'un grossissement médiocre, et qu'on arrive ensuite assez facilement à constater le fait sans le secours de l'instrument, à

Digitized by Google

l'aide de la simple vue. Si les nerfs des séreuses sont tellement apparents, comment se fait-il qu'ils aient échappé aux investigations des observateurs? Eh bien, ils les avaient vus; mais à en croire M. Bourgery, ils n'avaient pas reconnu leur nature réelle. Tout le monde avait remarqué dans les séreuses ce réseau de filaments élastiques excessivement déliés et entrecroisés à l'infini. On l'avait pris pour la trame solide de la membrane, pour une sorte de *derme*. Or, ce réseau de tissu fibreux ne serait autre chose que des filets nerveux mille et mille fois anastomosés les uns avec les autres.

C'est en plongeant les pièces dans un bain d'eau acidulée avec 1/100 ou 1/200 d'acide nitrique que l'on est arrivé à cette découverte. L'effet de l'eau acidulée est de dissoudre lentement les vaisseaux capillaires et le tissu cellulaire, qui s'enlèvent peu à peu sous forme de bouillie grisâtre, et de rendre fermes, d'un blanc bleuâtre, les nervures qui persistent, et demeurent isolées et parfaitement appréciables surtout au moyen des verres grossissants. Les filets qui constituent ce canevas sont très fins et offrent un diamètre de un dixième à un cinquantième de millimètre; ils sont renfermés dans les enveloppes de tissu ligamenteux élastique; enfin ils forment plusieurs plans superposés, partout anastomosés à courtes distances et interceptant des mailles à petits espaces polyédriques irréguliers. Une chose assez notable, c'est que les nerfs appartiennent par leur région à la double source des ganglions et de l'axe cérébro-spinal. L'espèce de nerfs qui s'épanouit dans une région donnée d'une membrane séreuse est déterminée par ceux de la paroi sur laquelle elle s'applique, et aucun nerf ne passe auprès d'une séreuse sans lui payer son tribut et lui envoyer quelques filaments.

Mais maintenant M. Bourgery ne se fait-il pas illusion? Ce réseau est-il réellement de nature nerveuse? N'est-ce pas plutôt, comme on l'avait pensé, une trame cellulo-fibreuse? M. Bourgery a prévu l'objection, et il répond qu'en effet il y a bien là du tissu fibreux élastique; mais qu'au lieu d'être seul et d'être plein et solide, il sert d'enveloppe aux cordons nerveux. Quelle que soit la confiance que nous ayons dans les lumières et l'habileté de M. Bourgery, nous avouons que, jusqu'à plus ample informé, nous attribuons une grande valeur à l'objection au-devant de laquelle il est allé lui-même, bien que l'analogie, et surtout les phénomènes pathologiques, nous aient depuis longtemps porté à croire que les séreuses doivent être pourvues d'un appareil nerveux. Il y a là, je le répète, un fait important à constater; une pareille découverte ne saurait être admise sans contrôle.

Digitized by Google

Structure des intestins. — Les anatomistes ne sont pas d'accord sur le nombre et la texture réelle des tuniques qui forment l'intestin. Cette question, qui semble si facile à décider par un examen direct, est plus difficile qu'on ne croit. Telle membrane est-elle simple ou bien est-elle double? Ce que l'on prend pour une lame à part n'est-il qu'un feuillet composant? C'est là la question. Depuis quelques années, deux anatomistes distingués, MM. Guillot et Flourens, ont fait des recherches sérieuses sur cette question. Suivant M. Guillot, quand, après l'injection, on coupe transversalement l'intestin, on y remarque : 1° le péritoine, 2° la couche musculaire, 3° le réseau vasculaire, 4° la membrane muqueuse. Pour lui, l'organisation vasculaire de la membrane muqueuse du canal intestinal comprend l'ensemble du réseau vasculaire sous-muqueux, celui du réseau de la couche aréolaire, et celui des vaisseaux de la couche villeuse. — Ainsi M. Guillot ne compte que trois membranes. M. Flourens en admet cinq : 1° l'épiderme, 2° le corps muqueux du second épiderme, 3° le derme qui porte et produit les papilles ou villosités, 4° la tunique musculeuse, 5° le péritoine. M. Cruveilhier et la plupart des anatomistes modernes reconnaissent quatre tuniques, 1° la séreuse, 2° la musculeuse, 3° la fibreuse, 4° la muqueuse.

M. Masselot, chirurgien sous-aide à l'hôpital militaire de Versailles, et déjà connu par un très bon travail sur la dysenterie, a repris cette question et l'a étudiée avec beaucoup de soin. Il admet les deux épidermes de M. Flourens; l'état pathologique lui a paru confirmer leur existence. Quant à la membrane que cet habile anatomiste a décrite comme le derme, ce n'est point, comme il l'a dit, une membrane simple à la surface de laquelle sont implantées les villosités intestinales; mais, d'après M. Masselot, elle est formée des deux membranes que la plupart des anatomistes désignent sous les noms de membrane muqueuse et membrane fibreuse. Ces deux dernières ne sont pas réunies l'une à l'autre par un tissu cellulaire lâche, semblable à celui qui rattache la tunique fibreuse à la musculeuse, en d'autres termes elles ne sont pas mobiles l'une sur l'autre. M. Masselot ne reconnaît pas à la membrane fibreuse la structure lamellée des aponévroses, mais une disposition qu'il indique le premier, et qui la rapproche du derme ou chorion de la peau. Les villosités appartiennent réellement à ce que l'on nomme la muqueuse proprement dite, et que M. Masselot regarde comme une des lames, ce qui est pour lui la vraie muqueuse intestinale. Les glandes dites de Peyer et de Brunner ne sont pas dans la muqueuse superficielle ou des anatomistes, mais dans la fibreuse, chorion de M. Masselot.

Digitized by Google

M. Masselot admet les six couches suivantes : 1° l'épiderme, 2° le corps muqueux, 3° une membrane dont la composition est surtout vasculaire, et à la surface de laquelle sont implantées les villosités, 4° le derme ou chorion (la réunion de ces quatre membranes constitue ce que M. Masselot appelle la muqueuse intestinale, qui se trouve ainsi constituée comme la peau extérieure). Viennent ensuite, 5° la musculeuse, et 6° la séreuse. Au total, trois membranes et six couches.

Formation de la cellule organique. — Maintenant que les yeux nous ont appris une grande partie, je n'ose dire la totalité de ce qu'ils pouvaient nous apprendre en anatomie, il faut bien avoir recours au microscope, et se mettre à la recherche des infiniment petits. La structure intime des tissus, la disposition de la matière dans le sein des organes, tel est le but des travaux de nos anatomistes, et il faut en convenir, à côté de résultats incertains, quelquefois même, je le dirai, ridicules, on trouve de très curieuses découvertes.

Il n'y a pas longtemps encore, les anatomistes n'admettaient, comme parties constituantes éloignées ou primitives de la forme organique, que les globules et une substance homogène à l'état fluide ou solide : c'était la substance coagulable ou coagulée, base première, véritable point de départ de la composition texturale. C'est ce que dit Meckel dans son traité d'anatomie (t. I, *Règles générales de formation*), et encore n'admet-il pas l'existence des globules dans le commencement de la vie embryonnaire; suivant lui, ils ne se forment que consécutivement à la séparation du fluide coagulable de l'embryon en partie liquide et en partie plus consistante. Ces deux parties constituantes éloignées, globules et matière coagulable, donnaient lieu, par leur réunion, aux deux formes principales de la matière, la forme fibreuse et la forme lamelleuse. La première était produite par la juxtaposition, les uns à la suite des autres, des globules réunis par la matière coagulable. Ajoutons que Meckel, adoptant les opinions de Bordeu, regardait le tissu cellulaire comme une masse homogène dont il faisait la substance coagulable élémentaire à l'état de coagulation. Aujourd'hui, et c'est plus particulièrement aux travaux des physiologistes allemands que ces connaissances sont dues, il est bien reconnu que « dans sa plus grande simplicité de structure, telle que l'offrent partout les rudiments des végétaux et des animaux, la matière organique forme une cellule ordinairement pourvue à l'intérieur d'un *noyau* ou *nucleus*. La membrane qui constitue la paroi de la cellule est dépourvue de structure et simple, en sorte qu'on n'y distingue point

Digitized by Google

de particules plus petites par l'agglomération desquelles elle serait produite. Le noyau, au contraire, est composé de granulations très fines parmi lesquelles on en remarque souvent une un peu plus grosse appelée *nucléole*. Il résulte des découvertes de Schwann que les cellules sont, chez les animaux, les éléments de toutes les structures complexes; c'est d'elles que naissent les tissus, tantôt par l'allongement des cellules qui s'étirent en manière de filaments, tantôt par la réunion de plusieurs qui se confondent en d'autres cellules secondaires. La formation des fibres ou autres tissus ne reconnaît donc *jamais* pour cause une agrégation de globules (Muller, *Manuel de physiol.*, t. I, p. 7). Comme on le voit, cette doctrine est entièrement opposée à celle que nous avons mentionnée d'après Meckel, et elle est assez généralement adoptée aujourd'hui. M. Coste a fait sur cette question un travail préparatoire dont il a donné lecture à l'Académie des sciences, et dans lequel il expose les idées modernes sur la formation organique dans le germe. Rappelons-nous ce que disait Meckel, que dans l'embryon on ne trouvait même pas de globules, et voyons ce que dit M. Coste.

Si l'on étudie les tissus des animaux dans le sein même du germe, dit ce savant ovologiste, on peut clairement reconnaître alors que leur trame est en très grande partie composée, comme celle des végétaux, de cellules d'autant plus faciles à reconnaître que le développement en a moins dissimulé la forme. Du moment où il était démontré que la cellule constitue la base de tous les tissus organiques, qu'elle en est comme la molécule intégrante, on ne pouvait manquer d'attacher le plus grand prix au mécanisme de sa formation.

M. Mirbel a le premier recherché comment la cellule procède du cambium et forme des parois aux dépens de ce mélange. Par des coupes pratiquées à l'extrémité d'une racine de dattier, il a vu se manifester, au sein de la substance mucilagineuse, une multitude de masses irrégulièrement sphéroïdales, homogènes, résultat évident d'une concentration de mucilage qui, dans chaque masse condensée, montre déjà les premiers rudiments d'une organisation prochaine. Bientôt, au centre de chaque masse, une cavité se creuse et grandit peu à peu, en refoulant autour d'elle la matière qui lui sert de limite, et cette matière ainsi refoulée, amincie en membrane par la dilatation de la cavité centrale, finit par représenter une sphère creuse qui n'est autre qu'une vésicule.

A cette théorie, M. Coste oppose celle de Schleiden, appliquée par Schwann à l'organisation des animaux, et qui n'est qu'une généralisation de la théorie de Purkinje sur le développement de l'œuf

Digitized by Google

dans l'ovaire. Purkinje, ayant reconnu que la vésicule germinative était de toutes les parties de l'œuf celle qui, dès l'origine, avait un développement proportionnel plus considérable, supposa qu'elle était née la première, et la considéra comme un centre autour duquel viennent se déposer successivement le vitellus, puis la membrane vitelline, qui, à son tour, se coagule à la périphérie du jaune pour compléter l'œuf ovarien. Cet emboîtement successif des parties concentriques ayant paru à Schleiden et à Schwann le moyen le plus simple de concevoir la formation des parois vésiculaires, ces naturalistes ont constitué une théorie générale du développement de la vésicule.

Tel est aujourd'hui l'état de la question. M. Coste annonce que dans une prochaine communication il donnera son opinion sur ce sujet ; nous en reparlerons plus tard, quand il aura exposé sa doctrine sur ce sujet ; mais en attendant nous tenions à poser nettement les termes du problème.

II. *Faits de physiologie.*

Nous aurons ici soit à continuer l'exposition de recherches dont nous avons déjà parlé précédemment, soit à mentionner des faits nouveaux.

1° *Digestion.* — C'est encore cette fonction qui a plus particulièrement occupé le zèle et l'esprit d'investigation des physiologistes. Déjà (mars 1845) nous avons donné l'analyse des travaux récents sur la digestion, et nous avons vu qu'ils portaient plus particulièrement sur l'action chimique des sucs intestinaux. Nous allons voir que, cette année, les travaux ont encore marché dans cette direction.

Et d'abord la salive a été l'objet de recherches intéressantes et de quelques débats. M. Mialhe, dont on connait les tendances chémiatriques, est venu lire à l'Académie des sciences (31 mars) un mémoire dans lequel il établit, par une série d'expériences, que l'assimilation des substances amyloïdes (les seules qui, avec les substances grasses et albumineuses, servent à la nutrition) a lieu au moyen d'un principe qui se trouve dans la salive, et qu'il nomme *diastase animale*. C'est qu'en effet la plus grande analogie existe entre ce principe et celui que l'on rencontre dans l'orge germée, et qui, comme on le sait, favorise la transformation de l'amidon de ces graines en matière sucrée. Le principe actif de la salive s'extrait en filtrant la salive humaine et en la précipitant ensuite par cinq à six parties d'alcool absolu ; il se forme dans le liquide un précipité blanchâtre : c'est la diastase animale, que l'on peut parfaitement sé-

Digitized by Google

parer et faire évaporer à une température de 30 à 40° sur une plaque de verre.

Cette substance est solide, blanche, amorphe, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'alcool affaibli. Abandonnée à elle-même, elle s'altère promptement et se transforme en un acide qui paraît être l'acide butyrique. Je passe sur d'autres propriétés particulières pour arriver à celle qu'il nous importe de mentionner en se plaçant au point de vue de la physiologie. La diastase animale est sans action sur les substances azotées, fibrine, albumine, caséine, gélatine et gluten, et sur les matières tertiaires neutres, telles que sucre de canne, inuline, gomme arabique; mais il exerce une action fort active sur l'amidon, et le convertit en dextrine par l'action de l'humidité et de la chaleur. De la fécule délayée dans sept ou huit fois son poids d'eau, et soumise à une température de 70 à 80 degrés, est convertie en glucose et en dextrine presque aussi promptement qu'elle s'hydrate. L'amidon broyé est aussi très rapidement transformé, mais l'amidon gonflé par l'eau à l'état d'empois se transforme encore bien plus rapidement. *Une partie* en poids de ce principe actif de la salive suffit pour convertir en dextrine et en sucre plus de 2,000 parties de fécule.

Ces résultats étaient assez importants pour fixer l'attention et pour mériter un contrôle. M. Lassaigne se hâta donc de répéter les expériences de M. Mialhe, et il en fit l'objet d'une série de mémoires dont il donna communication à l'Académie des sciences. Les premiers résultats qu'il obtint en opérant soit avec de la salive de cheval extraite directement du canal parotidien, soit avec de la salive humaine, offrirent quelques différences assez notables avec ceux qu'avait annoncés M. Mialhe. Voici en abrégé la conclusion de ce travail (5 mai) : 1° la salive du cheval, à 38 degrés centigrades, qui est *celle du corps des mammifères*, n'exerce *aucune* action dissolvante sur la fécule; ce principe reste sans altération dans sa forme comme dans toutes ses autres propriétés physiques et chimiques; 2° porté à une température de + 70 ou + 75° centigrades, et maintenu dans cette condition pendant trois heures et demie, le fluide des glandes salivaires du cheval n'agit pas autrement que l'eau sur la fécule, c'est-à-dire que les granules de ce principe, placées au milieu de la salive du cheval, se gonflent et se distendent sans se transformer en dextrine ni en glucose; 3° la salive humaine rendue par la bouche reste, comme celle du cheval, sans action sur l'amidon à la température du corps des animaux, mais à une température beaucoup plus élevée, à 70 ou 75°, elle se trans-

Digitized by Google

forme, en effet, assez rapidement en dextrine d'abord, puis en glucose.

Ces premiers résultats ne sont, comme on le voit, nullement favorables aux idées de M. Mialhe; c'est qu'en effet ce chimiste s'était beaucoup trop hâté de conclure; il avait constaté l'action de son principe à la température réellement considérable de 70 ou 80°, et sans songer que le corps ne présente qu'une chaleur moindre de moitié. M. Lassaigne ne s'en tint pas à ces premières recherches, il les poursuivit plus loin; il avait étudié l'action directe et immédiate de la salive sur l'amidon, hors de l'économie vivante, il voulut savoir ce qui se passait à la température normale du corps; enfin il voulut vérifier l'état dans lequel se trouve l'amidon dans les graines céréales après la mastication (2 juin). Il vit que l'amidon en fécule n'est nullement altéré par la salive à la température du corps des mammifères, et que l'action de la mastication sur les graines céréales n'a point assez désagrégé ce produit pour qu'il puisse être transformé en dextrine dans la série des actes organiques qui précèdent la digestion stomacale et intestinale. Mais quand il a été désagrégé, l'action devient réelle et incontestable dans l'espace de douze heures, même à 38°. Ainsi, chez l'homme qui se nourrit d'aliments féculents fermentés et cuits, la salive doit faire subir à l'amidon les transformations qui viennent d'être indiquées. Quelques recherches toutes récentes (20 octobre) de M. Magendie sont venues donner un degré de certitude de plus aux doctrines de M. Mialhe. Ayant expérimenté séparément avec la salive parotidienne et la salive mixte, c'est-à-dire celle qui se trouve dans la bouche du cheval, il a reconnu que la première était, en effet, sans action sur l'amidon, tandis que la seconde transformait en sucre l'empois de fécule à 40°, et qu'à cette même température elle agissait encore, bien que d'une manière très lente, sur la fécule crue et sur l'albumine coagulée.

Ainsi la salive ne servirait pas seulement, comme on le pensait, à humecter les aliments, elle jouerait encore un rôle dans la première partie de la digestion en contribuant à la décomposition de certaines substances alimentaires pour les rendre plus assimilables.

Le suc pancréatique est-il ou non semblable à la salive? Les physiologistes et les médecins ne sont guère d'accord à cet égard; on le regarde généralement comme alcalin, et cependant Schultz et quelques autres assurent lui avoir parfois trouvé une réaction acide; suivant M. Blondlot, dont nous avons dans le temps mentionné les intéressantes expériences, le suc pancréatique ressemble à la salive.

Digitized by Google

On ne s'entend pas mieux sur le rôle que joue cette liqueur dans l'acte de la digestion ; les uns ont dit qu'elle diminuait l'âcreté de la bile ; MM. Tiedmann et Gmelin pensent qu'elle sert à fournir au chyme des principes riches en azote, et par conséquent à en favoriser l'assimilation. MM. Bouchardat et Sandras, continuant leurs recherches sur les liquides du tube digestif qui agissent à la manière de la diastase, et dont ils ont déjà annoncé l'existence (janvier), ont été conduits à s'occuper du suc pancréatique (avril). Des faits que les auteurs exposent dans leur travail, ils concluent que le pancréas est, chez les animaux vivant de fécule, l'organe qui est spécialement chargé de sécréter le liquide contenant le principe (diastase) propre à dissoudre ces aliments, et à permettre leur absorption et leur utilisation dans l'économie vivante. Mais le suc pancréatique contient-il seul la diastase ? Non assurément, suivant les recherches de Leuthe sur la salive, prouvant que ce dernier liquide en contient également. Chez les animaux où les auteurs ont plus particulièrement étudié l'action de la *fécule crue*, les oiseaux et les rongeurs granivores, la salive joue, disent-ils, un rôle très secondaire, c'est le suc pancréatique qui est presque exclusivement destiné à dissoudre la fécule. Cette action incomplète de la salive sur la fécule *crue* s'explique aujourd'hui très bien par les recherches subséquentes de M. Lassaigne, dont nous avons plus haut donné l'analyse. Ainsi le travail de saccharification commencé par la salive sur les matières amylacées est achevé par le pancréas.

Les recherches de MM. Bouchardat et Sandras ne portent pas seulement sur le suc pancréatique, elles comprennent même d'autres considérations plus générales dont voici le résumé. Tous les aliments ne se convertissent pas en chyle, comme on le répète encore généralement. Leurs expériences leur ont prouvé que la digestion des substances protéiques et gélatineuses (fibrine, albumine, caséum, gluten, gélatine, etc.) s'effectuent *principalement* dans l'estomac ; que ces aliments dissous sont immédiatement *absorbés dans cet organe, et de là transportés dans le sang :* c'est ce qu'ils ont appelé la *digestion stomacale*. Les matières grasses, liquéfiées par la température du corps de l'animal, émulsionnées par la bile, sont puisées dans les intestins par les chylifères ; ici, la digestion est réellement *intestinale*. Enfin, la dissolution des matières féculentes s'opérant à l'aide d'un principe agissant comme la diastase, sécrété principalement par le pancréas, commence dans l'estomac, mais s'accomplit surtout dans les intestins, et le liquide qui en résulte est absorbé, non par les chylifères, mais en partie par les vais-

Digitized by Google

seaux de l'estomac, et en plus grande partie par les ramifications les plus déliées de la veine porte : c'est la *digestion mixte*.

On ne peut disconvenir que les distinctions admises par MM. Bouchardat et Sandras, si elles sont confirmées par des recherches ultérieures, ne jettent la plus vive lumière sur le phénomène jusqu'à ce jour si obscur de la digestion. Déjà les expériences relatives au suc pancréatique ont été répétées (mai) par M. Lassaigne, qui a reconnu leur exactitude ; il a de plus constaté qu'à la température de 38° centigrades, la fécule crue n'éprouve aucune altération par son contact prolongé pendant quatre heures avec le suc du pancréas, dont l'action sur l'empois est, au contraire, des plus rapides ; M. Lassaigne n'a, du reste, expérimenté que sur le cheval.

Encore un mot sur le suc gastrique, et nous en aurons fini avec la digestion. MM. Bernard et Barreswill ont, eux aussi, continué leurs études sur le suc gastrique (voir le numéro de mars de ce journal). Ces physiologistes pensent que l'acide du suc gastrique est dû à de l'acide lactique libre, et que cette réaction acide, plus une matière organique particulière, détermine les propriétés si remarquables du suc gastrique. Suivant eux, l'action digestive spéciale des fluides versés dans le tube digestif se trouve toujours déterminée par la nature de leur action. C'est ainsi que le suc gastrique ne dissout les substances azotées qu'en raison de sa réaction acide. Lorsqu'il est rendu alcalin, ce suc est, comme la salive et le fluide pancréatique, apte à digérer seulement les matières amylacées. C'est ainsi que le fluide pancréatique et la salive rendus acides deviennent aussi, comme du suc gastrique, susceptibles de digérer uniquement les principes alimentaires azotés. Or, cette propriété remarquable que partagent les trois fluides de transformer l'amidon au sein d'une réaction alcaline, et de dissoudre la viande et le gluten dans une réaction acide, dépend uniquement de la présence d'un principe organique actif unique dans ces trois liquides. Ainsi le principe reste le même, mais il agit différemment suivant la réaction qu'il présente.

Comme on le voit, et dans l'ordre où nous les avons placés, ces différents travaux s'éclairent l'un par l'autre. La salive contient un principe analogue à la diastase, et qui saccharifie l'amidon, dit M. Mialhe. Oui ; mais ce chimiste ne voit pas que c'est à une température très élevée ; que le principe n'agit que sur l'amidon placé dans des conditions particulières, enfin que l'action n'est pas complète. M. Lassaigne rectifie ce qu'il y avait de défectueux dans ce premier jet, tout en confirmant le fait capital. De leur côté, MM. Bouchardat et Sandras appellent en quelque sorte le suc pan-

Digitized by Google

créatique au secours de la salive, et font voir que c'est à l'action de ces deux fluides réunis que l'assimilation des substances amylacées doit être attribuée. Enfin, comme nous venons de le dire, MM. Bernard et Barreswill prennent le principe assimilateur, et font voir qu'identique dans son essence, il dirige spécialement son action digestive sur tel ou tel principe alimentaire, suivant qu'il est soutenu par un véhicule acide ou alcalin. Ajoutons à cela la distinction admise par MM. Bouchardat et Sandras entre les trois sortes de digestions, et nous dirons qu'il faudrait être d'un pessimisme bien renforcé pour ne pas reconnaître que la théorie de la digestion a fait de grands pas depuis quelques années.

Nutrition. — Nous avons déjà combattu dans ce journal la doctrine de MM. Dumas, Boussingault, Payen, etc., qui ne veulent voir dans l'engraissement qu'un simple dépôt au sein des tissus d'une matière graisseuse, prise toute faite dans les végétaux. Nous avons vu que d'autres expérimentateurs avaient obtenu des résultats différents; que M. Dumas lui-même avait reconnu que, pour les abeilles, sa doctrine était en défaut. Hier, c'était M. Dumas qui s'inscrivait ainsi en faux contre ses propres opinions, aujourd'hui c'est M. Boussingault. Ce chimiste distingué adresse de Béchelbronn (juin) un nouveau mémoire sur le sujet en question. Laissant de côté les herbivores, il s'est occupé de l'engraissement des porcs, et il a reconnu que les animaux élevés au régime ordinaire de la porcherie renferment *plus de graisse qu'ils n'en ont* reçu par leurs aliments. D'un autre côté, des porcs nourris seulement avec des pommes de terre ne contiennent pas plus de graisse que n'en renferment ces tubercules. Mais une chose fort curieuse, c'est que les aliments qui, administrés seuls, ne produisent pas de graisse, acquièrent à un degré éminent la faculté d'en développer quand on y ajoute un corps gras, bien que celui-ci, donné seul, produise l'inanition. Ainsi, des canards ont été gavés avec du riz, qui, comme on le sait, ne contient que quelques millièmes de matières grasses. D'autres canards de poids et d'origine semblables ont reçu la même dose de riz, mais auquel on avait ajouté un peu de beurre. Eh bien, les premiers sont restés ce qu'ils étaient, tandis qu'en peu de jours les seconds sont devenus de véritables boules de graisse, malgré la faible quantité de beurre qu'ils avaient prise. M. Boussingault a aussi confirmé par des recherches analogues les résultats de M. Persoz sur l'engraissement des oies (voir la *Revue scientifique*, mars 1845, p. 477). Dans toutes ces expériences, il a vu constamment la production de la chair accompagner la formation de la graisse.

Digitized by Google

Ainsi nos prévisions se réalisent. Non, l'acte de la nutrition n'est pas un acte *purement* et *exclusivement* chimique ; de même que toutes les autres fonctions de l'économie, il s'accomplit sous l'influence des propriétés vitales auxquelles obéissent les actions physiques et chimiques de l'organisme, qui ne sont ici que secondaires.

A la suite des expériences de M. Boussingault, et toujours relativement au rôle que joue la graisse dans l'acte de la nutrition, nous placerons celles que M. Lehmann, de Leipsick, a tentées sur lui-même. Il s'est convaincu que la digestion et la nutrition sont imparfaites lorsque les aliments ne renferment point certaine quantité de matières grasses. Celles-ci paraisseut se transformer bientôt pendant la digestion en composés azotés, ainsi que Prout l'avait déjà avancé depuis longtemps.

En expérimentant ainsi sur lui-même, M. Lehmann a reconnu que les aliments privés de toute matière grasse sont très difficilement digérés. Il ne pouvait supporter, même pendant deux jours, un régime d'aliments non azotés et entièrement privés de graisse ; mais de la fécule mêlée à de la graisse fut très bien digérée, et pouvait servir d'aliments pendant trois jours. Suivant le physiologiste allemand, la graisse agit comme une espèce de ferment dans la digestion des aliments ; elle facilite leur dissolution dans l'estomac ou dans le suc gastrique en dehors du corps. Enfin, il va plus loin encore : il prétend que le suc gastrique lui-même, privé des graisses particulières qu'il renferme, perd ses propriétés digestives ; il regarde les graisses comme indispensables à la production parfaite de l'acide lactique dans l'estomac. Mais, relativement au suc gastrique, M. Lehmann ne s'est-il pas un peu hasardé ? les opérations nécessaires pour priver ce fluide des graisses qui entrent dans sa composition n'ont-elles pas altéré celle-ci, de manière à rendre le suc impropre à remplir les fonctions ordinaires ?

Sécrétions.—La question des sécrétions touche de bien près celles que nous venons d'examiner. Les fluides sécrétés prennent-ils leurs principes tout formés dans le sang, qui, lui-même, les aurait reçus de toute pièce des aliments ? tel est le sujet en litige. M. Dumas, qui poursuit toujours l'examen de ces grandes questions, et qui emploie tous ses efforts pour agrandir le domaine de la chimie organique, dont il peut être considéré comme l'un des principaux fondateurs, M. Dumas vient de s'occuper (septembre 1845) de la sécrétion du lait en rapport avec l'alimentation de l'animal qui le fournit. Un premier résultat qui domine tous les autres par sa généralité, c'est que le lait ne renferme que les matières contenues

Digitized by Google

dans les substances dont l'animal se nourrit. Chez les herbivores, le lait présente toujours les quatre ordres de matières qui font partie de leurs aliments, savoir : le caséum, qui représente les matières albuminoïdes ; le beurre, qui représente les matières grasses ; le sucre de lait, qui représente les matières amylacées, saccharifiées dans l'acte de la digestion, et enfin les sels de diverses natures qui se rencontrent dans tous les tissus de ces animaux. Dans le lait des carnivores qui ne font pas usage des amylacés, l'un des principes disparaît complétement : c'est le sucre de lait. Il ne reste que les produits albuminoïdes et gras, et les sels qui entrent dans la composition de la viande. Mais, ajoutez du pain à leurs aliments, et aussitôt on voit le sucre de lait apparaître en proportion plus ou moins grande, tandis que le caséum et même le beurre diminuent suivant que le pain entre pour une partie plus considérable dans la nourriture de l'animal. Mais rendu plus prudent par les échecs qu'a éprouvés sa doctrine de l'engraissement, M. Dumas n'ose pas conclure d'une manière rigoureuse que la formation du sucre de lait soit impossible en l'absence des principes amylacés ; il dit seulement que jusqu'ici il n'a trouvé de sucre que quand les aliments contenaient de la fécule ; il se propose, au reste, de continuer ces intéressantes recherches. Un fait nouveau auquel il est arrivé, c'est l'existence des membranes caséeuses autour des noyaux butyreux.

Des résultats analogues ont été obtenus par M. Boussingault sur l'urine des herbivores (juillet 1845). Ses analyses, faites avec toute l'habileté que l'on peut attendre de ce chimiste, l'ont conduit à reconnaître que l'urine de ces animaux renferme du bicarbonate de potasse et non du sous-carbonate, comme on l'avait pensé ; en séparant l'urée et l'acide hippurique, on trouve que l'urine ressemble à une eau minérale alcaline qui, suivant M. Boussingault, pourrait être employée pour dissoudre les calculs d'acide urique, ainsi que dans tous les cas où sont indiquées les eaux minérales alcalines. « Je parle plus sérieusement qu'on ne sera peut-être disposé à le croire, dit M. Boussingault, en affirmant qu'un produit sortant de la vessie d'une de mes vaches m'inspirait plus de sécurité qu'une dissolution alcaline opérée par de très habiles chimistes. » Le fait est que les combinaisons naturelles l'emportent sur celles de l'art ; mais les eaux minérales naturelles ne valent-elles pas bien celles de la vessie des vaches, pour employer les expressions de M. Boussingault ? J'avoue que l'eau de Vichy me dégoûte infiniment moins, et je la crois tout aussi efficace, toujours jusqu'à plus ample informé.

Digitized by Google

Locomotion. — Il n'est personne qui ne connaisse les curieuses expériences de M. Magendie sur le liquide céphalo-rachidien ou de Cotugno. Ce physiologiste, ayant coupé les parties molles de la partie supérieure du cou, et ouvert la dure-mère et l'arachnoïde entre l'occipital et l'atlas, fit écouler ce liquide, et observa que les animaux soumis à l'expérimentation devenaient chancelants et trébuchaient, comme s'ils eussent été ivres. Or, nous l'avons dit bien des fois, on n'a jamais le dernier mot des expérimentations. Voici venir M. Longet qui prétend que le liquide de Cotugno n'est pour rien dans ce résultat ; tout dépend selon lui de la section des parties molles de la nuque ; écoutez plutôt. « Chez le cheval, le chien, le chat, le cabiai et le lapin, je me suis borné, dit-il, à inciser les muscles cervicaux postérieurs à leur insertion occipitale, ainsi que le ligament sus-épineux, sans diviser le ligament occipito-atloïdien, et par conséquent sans donner écoulement au liquide céphalo-rachidien ; puis, tous ces animaux étant remis dans la station horizontale, c'est avec quelque étonnement que j'ai observé chez eux précisément le même trouble dans la locomotion, la même incertitude dans la marche, que jusqu'à présent on avait toujours rapportées à la soustraction du liquide cérébro-spinal. Mais une contre-épreuve était nécessaire ; il fallait évacuer le liquide sans diviser les parties musculaires et ligamenteuses de la partie postérieure du col. J'enlevai, continue M. Longet, une seule lame vertébrale vers le milieu de la région dorsale ; à la suite de cette opération préalable, un peu de faiblesse survint (à cause de la plaie musculaire) dans le train supérieur ; mais elle ne fut en rien augmentée par la soustraction du liquide, et de plus les animaux ne présentèrent aucunement la titubation si caractéristique et si remarquable que j'avais observée dans l'autre série d'expériences où les parties molles de la nuque avaient été divisées. » Voilà donc encore un démenti donné à l'un des résultats des vivisections qui paraissaient les mieux constatés. Mais, comme on l'a dit il y a déjà bien longtemps, que peut-on conclure de ce qui se passe chez un animal effrayé, souffrant, mutilé? Est-ce là qu'il faut chercher la loi de l'ordre réellement physiologique, c'est-à-dire normal, régulier? Aussi je ne serais nullement étonné qu'un autre expérimentateur ne vînt dès demain donner une autre explication du fait signalé par M. Longet. O vivisecteurs, usez, mais n'abusez pas !...

Innervation. — L'innervation a, depuis un bon nombre d'années, le privilége d'occuper très vivement l'attention des physiologistes. Cette persistance de recherches sur une même fonction prouve déjà qu'elle n'est pas bien connue. Cependant les travaux

Digitized by Google

de M. Longet, dont nous avons rendu compte dans le temps, ont jeté une assez vive lumière sur cette question. Mais que de points à éclaircir encore, que de faits avancés témérairement à confirmer et à rectifier, surtout dans ce qui a rapport au rôle que joue le cerveau dans la formation des idées !

Voyons ce que l'année a produit de saillant relativement aux fonctions du système nerveux.

Une expérience répétée chaque jour, particulièrement dans les opérations chirurgicales, démontre que lorsque les deux bouts d'un nerf coupé restent en contact, la réunion a lieu assez rapidement, et que le nerf reprend ses fonctions comme s'il n'eût pas subi de solution de continuité. M. Tavignot eut l'idée ingénieuse de rechercher si ce qui se passe entre les deux bouts d'un même nerf n'aurait pas lieu entre les extrémités récemment coupées des deux nerfs différents juxtaposés chacun à chacun. Et d'abord, ayant étreint dans une même ligature deux cordons nerveux voisins l'un de l'autre, dans le but d'opérer une section simultanée, il ne tarda pas à voir se développer, entre leurs quatre extrémités, une sorte de ganglion nerviforme qui leur était commun, et dans lequel les fibres et les fonctions des deux nerfs semblaient confondues. En second lieu, opérant la section de deux nerfs peu distants l'un de l'autre, et les rapprochant de manière que le bout supérieur de l'un soit en contact avec le bout inférieur de l'autre, la coaptation et la cicatrisation ont eu lieu, et il en est résulté un nerf nouveau qui conservait intégralement ses fonctions. A propos de cette communication, M. Flourens a rappelé que deux expériences semblables avaient été tentées par lui il y une vingtaine d'années, et qu'il avait obtenu des résultats analogues, mais non constants.

Voici quelque chose de plus singulier encore que cette réunion croisée des nerfs : c'est l'existence de la sensibilité dans une partie qui ne communique point anatomiquement avec les troncs nerveux. Déjà M. Jobert avait fait voir que le tissu cicatriciel qui réunit les deux bouts d'un nerf coupé n'est point de la substance nerveuse proprement dite ; et cependant les sensations pouvaient se transmettre à travers ce tissu ! Les nouvelles expériences qu'il vient de tenter sur les lambeaux autoplastiques ont confirmé ce résultat d'une manière très remarquable. Prenant au sein des tissus vivants des lambeaux plus ou moins considérables, il les applique sur des surfaces saignantes, en se bornant à laisser un étroit pédicule qui servait de racine au lambeau, jusqu'à ce que de nouveaux rapports se soient établis, jusqu'à ce que la greffe animale se soit consolidée. Alors il coupe le pédicule, et il ne reste plus au milieu des tissus vivants

Digitized by Google

qu'une île de matière organisée dont les rapports avec les parties environnantes sont nécessairement établis par l'intermédiaire d'une cicatrice. Or, dans les premiers temps, la sensibilité est éteinte dans le lambeau, elle n'existe que dans le pédicule; quand celui-ci est coupé, elle a tout-à-fait disparu, mais peu à peu elle ne tarde pas à revenir. Et cependant l'examen anatomique démontre qu'il n'existe, comme moyen de communication entre les lambeaux et le reste de l'organisme, que les vaisseaux plus ou moins développés qui traversent la couche de tissu cicatriciel. Les nerfs qui existaient primitivement dans le lambeau s'atrophient et peuvent finir par disparaître. Maintenant, se demande M. Jobert, comment la sensibilité nerveuse peut-elle se produire dans une partie séparée des centres nerveux? Comment les impressions produites sur cette partie peuvent-elles être transmises à ces centres, à travers un tissu dépourvu de nerfs?

Voici comment M. Jobert répond à ces questions. 1° Les lambeaux autoplastiques empruntent les éléments de leur sensibilité aux globules sanguins qui fournissent les matériaux de leur nutrition. Et en effet, dit-il, MM. Dumas et Boussingault ont démontré que le contact du sang avec les tissus donne lieu à une combustion locale qui développe de l'électricité : n'est-il pas permis de croire que cette électricité est la source de la sensibilité? 2° Les sensations excitées dans les lambeaux sont transmises aux centres nerveux par les extrémités des nerfs qui environnent les cicatrices, et parviennent à ces nerfs par l'intermédiaire du tissu cicatriciel lui-même, dépourvu de nerfs, mais constitué par du tissu cellulaire, excellent conducteur du fluide électro-dynamique. A part l'explication sur l'électricité qui ne nous paraît pas à l'abri de toute objection, nous reconnaissons très bien que des impressions faites sur des parties non nerveuses peuvent très bien être transmises jusqu'aux nerfs les plus voisins, et de là au cerveau, où la perception a lieu. Ainsi nous ne pensons pas que les nerfs forment dans la peau un plan, une surface continue, et cependant il est impossible d'appliquer sur le tégument la pointe de l'aiguille la plus acérée sans que l'impression soit aussitôt transmise et ressentie. C'est donc que certains tissus normaux de l'économie sont aptes à donner aux nerfs du voisinage connaissance des impressions que ceux-ci n'ont pas éprouvées directement.

M. Brachet est un des physiologistes qui ont combattu avec le plus d'ardeur et de talent pour démontrer la vérité du grand principe établi par Bichat, savoir, que le système nerveux ganglionnaire préside aux fonctions de la vie organique, tandis que l'appareil céré-

Digitized by Google

bro-spinal est consacré aux fonctions de relation. Cependant, moins exclusif que son maître, M. Brachet a été conduit par une analyse rigoureuse des actes vitaux à reconnaître que plusieurs fonctions nécessitent pour leur accomplissement la participation des deux autres ordres d'actes nerveux, le cérébral et le ganglionnaire : ce sont des fonctions mixtes. Le nouveau travail dont le physiologiste de Lyon vient de donner lecture à l'Académie des sciences (22 novembre) a surtout pour objet de limiter exactement le rôle que jouent dans le règne animal les deux ordres de nerfs.

Il s'est plus particulièrement attaché à développer cette idée, déjà connue du reste, que dans les animaux inférieurs les principaux actes de la vie s'opèrent par l'influence du système nerveux ganglionnaire. Ces animaux végètent presque exclusivement ; ils se reproduisent par tronçons; ils reproduisent les parties qu'on leur a enlevées. Cette faculté reproductive se conserve encore, quoique bien amoindrie, chez les vertébrés à sang froid, les reptiles et les poissons, parce que chez eux le cerveau est encore peu développé, mais elle disparaît complétement dans les oiseaux et les mammifères. Ainsi, à mesure que la sensation, à mesure que l'intelligence, qui sont l'apanage réel de l'encéphale, prennent plus de développement, on voit diminuer les fonctions nutritives de reproduction ; à mesure qu'on s'élève dans l'échelle des êtres, le cerveau acquiert une prépondérance plus grande; à mesure qu'on descend, il perd cette prépondérance, et la vie végétative prend le dessus. Il y a là deux forces inverses et différentes.

Si, comme nous l'avons dit, M. Brachet n'est pas le premier qui ait émis cette idée, il a du moins le mérite de l'avoir suivie et développée avec beaucoup de lucidité dans un esprit véritablement philosophique.

Beaucoup de physiologistes ont admis que non seulement chez l'homme, mais encore dans l'échelle des êtres, le degré de développement de l'intelligence est en raison de l'étendue des surfaces cérébrales. M. Baillarger s'élève contre cette doctrine, qui paraissait cependant établie sur des faits positifs et matériels. C'est également à l'aide de faits et de recherches anatomiques qu'il prétend la renverser. A force de soin et de patience, en enlevant peu à peu toute la substance blanche à l'aide d'une dissection attentive et minutieuse, il est parvenu à réaliser ce déplissement du cerveau que Gall s'était vanté d'avoir obtenu, et que certains anatomistes avaient jugé impossible. Le cerveau de l'homme ainsi déplissé offre, dit-il, une surface moyenne de 1,700 mètres carrés.

Eh bien, maintenant si l'on dit que l'intelligence est en raison de

Digitized by Google

l'étendue du cerveau, M. Baillarger, la mesure à la main, répondra que le cerveau du chien a moins de surface que celui du mouton : or, au point de vue intellectuel, le second est énormément inférieur au premier. Si l'on établit le rapport entre les volumes, M. Baillarger vous dira que l'homme se trouve alors inférieur au lapin, ce qui, comme on le dit en mathématiques, est absurde ; car les poëtes, et Boileau à leur tête, auront beau faire, personne ne croira que :

> De tous les animaux qui s'élèvent dans l'air,
> Qui marchent sur la terre, ou nagent dans la mer ;
> De Paris au Pérou, du Japon jusqu'à Rome,
> Le plus sot animal..... c'est l'homme.
>
> (BOILEAU, sat. VIII.)

C'est là une boutade de poëte, et Boileau tout le premier aurait été bien fâché qu'on l'en crût sur parole.

Enfin, M. Baillarger ayant toujours plus particulièrement en vue la surface du cerveau, avance que le cerveau de l'homme a beaucoup moins d'étendue que celui des mammifères, et que le degré de développement de l'intelligence semble être plutôt en raison inverse qu'en raison directe de l'*étendue* relative de la substance du cerveau.

Pour nous, dans cette grave question, nous attachons plus d'importance à la qualité qu'à la quantité, au poids ou à l'étendue du cerveau. Si l'intelligence d'un animal est supérieure à celle d'un autre, c'est que son cerveau est mieux *organisé*, mieux disposé dans l'arrangement intime de ses parties pour l'accomplissement de cet acte. Mais en quoi consiste cette différence ? On ne le sait et on ne le saura probablement jamais. Le cerveau d'un Voltaire ou d'un Cuvier paraît, quant à sa structure, identique avec celui d'un idiot... Vainement les phrénologistes invoqueront ici leurs protubérances, le volume relatif, etc. ; car un idiot a, au total, plus de matière encéphalique qu'un caniche ou qu'un singe, auquel il doit céder la palme de l'intelligence, sans être même en état de la disputer.

Respiration. — Enfin, nous signalerons de nouvelles recherches de M. Viérordt, physiologiste badois très distingué, qui viennent à la suite de celles dont nous avons déjà rendu compte (mars 1845), et qui sont relatives à l'influence que peut exercer la fréquence des mouvements respiratoires sur l'acide carbonique exhalé. Aujourd'hui, M. Viérordt établit que les fonctions respiratoires varient beaucoup dans les différents instants du jour, selon les diverses conditions dans lesquelles l'homme se trouve placé. Ainsi, par exemple, on

Digitized by Google

remarque une augmentation dans la fréquence des expirations après le repas; l'auteur évalue cette différence à 1,72 expirations par minute; le nombre moyen des expirations était de 14. La proportion d'acide carbonique expiré diminue presque à l'instant, dès qu'on a bu quelque liqueur spiritueuse, et cette diminution dure environ deux heures. D'un autre côté, quand on se livre à des mouvements modérés, l'expiration de l'acide carbonique devient au moins d'un tiers plus grande que dans l'état de repos.

La pression atmosphérique exerce aussi une influence assez notable sur le besoin de respirer : ainsi une élévation de 6 lignes dans la hauteur du baromètre augmente le nombre des respirations dans une minute de 0,74. Ces résultats sont intéressants, surtout en ce qu'ils ont une application pratique; il est très important de connaître quelles sont les conditions qui augmentent la fréquence des mouvements respiratoires dans le traitement des maladies où il convient de les diminuer le plus possible, la phthisie par exemple.

III. *Faits d'anatomie et de physiologie pathologiques.*

L'ardeur qui entraînait les esprits vers les recherches d'anatomie pathologique s'est bien refroidie depuis une quinzaine d'années. Il est vrai que les immenses travaux des Bayle, des Laënnec, des Louis, des Bouillaud, ont laissé peu de chose à faire, et que, le champ se trouvant à peu près moissonné, il ne restait plus qu'à glaner, et c'est ce que l'on fait aujourd'hui. Cependant la science s'enrichit de temps à autre de quelques gerbes inaperçues ou négligées par nos devanciers, heureuse trouvaille dont on fait bien de profiter au plus vite : cette année n'a pas fourni un contingent bien considérable. Cependant nous citerons quelques faits qui méritent de fixer l'attention.

Avant tout, nous citerons un excellent travail de M. N. Guillot sur l'accumulation du charbon dans les poumons des vieillards (1). Quelques observateurs, et notamment M. Rilliet, avaient noté que chez les individus qui, par leur profession, sont obligés de vivre au milieu d'une atmosphère de charbon, il se forme souvent dans les poumons un dépôt de cette substance. Mais ici la matière n'est pas venue du dehors, elle s'est formée dans le poumon lui-même, sans doute par l'effet des phénomènes chimiques de la respiration.

(1) Ce travail a été communiqué à l'Académie à la fin de l'année dernière; mais il n'a été publié dans les *Archives* (janvier, février, mars) qu'au commencement de celle-ci.

Digitized by Google

Les recherches de M. Guillot ont été entreprises à l'hospice de la Vieillesse (hommes), et faites sur des malades dont le moins âgé avait atteint sa soixante-dixième année. De tous les individus soumis à son observation, aucun, pendant la durée de sa vie, n'avait eu de profession dans l'exercice de laquelle il eût pu respirer habituellement une atmosphère chargée de particules charbonneuses; les uns étaient cochers, d'autres jardiniers, boulangers, d'autres employés, etc. L'existence d'une matière noire dans les poumons des vieillards avait été constatée depuis longtemps; les uns avaient dit que c'était un dépôt de la matière colorante du sang, d'autres pensaient que c'était un produit de sécrétion; enfin quelques uns avaient avancé que ce pourrait bien être une substance carbonée, mais personne ne l'avait prouvé, et c'est à M. Guillot que revient l'honneur d'une démonstration aussi rigoureuse que le permettent nos connaissances chimiques. La matière noire analysée par M. Melsens, sous les yeux de M. Dumas, a offert tous les caractères du carbone. Tel est l'état de division extrême de ces poussières, que 100 milligr. environ peuvent rendre opaque deux litres d'eau, c'est-à-dire qu'une partie de ce charbon colore 2 millions de fois son poids d'eau distillée. Partout où cette matière existe en quantité suffisante pour former des amas de 1 millim. de côté ou moins, les canaux aériens, les conduits sanguins artériels et veineux sont oblitérés, et le tissu pulmonaire est alors transformé en une substance colorée en noir qui peut occuper plus de la moitié de ces organes. Il s'ensuit nécessairement que la respiration ne s'opère plus dans les parties qui servent de gangue au charbon, et que la mort peut en être la conséquence, précédée d'amaigrissement, de faiblesse, quelquefois de crachements de sang, en un mot d'un cortége de symptômes parfaitement décrits par Bayle sous le nom de phthisie avec mélanose.

La présence constante de ce produit chez tous les vieillards rend souvent fatale chez eux la terminaison des inflammations et des congestions pulmonaires; mais, par contre, ils paraissent exercer une influence favorable sur le développement et la marche des tubercules pulmonaires. Lorsque des tubercules se produisent dans les poumons, et que du charbon se dépose autour d'eux, ils ne subissent point les changements successifs propres à la phthisie, alors que cette maladie suit régulièrement son cours. Ces tubercules deviennent calcaires, sont privés de graisse, et ne s'accroissent point. Aucun vaisseau de formation nouvelle ne se développe autour d'eux, ou bien lorsque ces vaisseaux ont déjà pris de l'accroissement avant le dépôt des molécules de charbon, ils s'obtiennent par suite de ce

Digitized by Google

dépôt, et les progrès de la phthisie sont suspendus. Ces faits sont assurément très curieux; ils constituent, par l'extension que M. Guillot leur a donnée une véritable découverte.

Ipsa ossa morbos patiuntur similes iis quos hactenus in mollioribus partibus descripsimus (Boerhaave, *aphor.* 512). Cet aphorisme du célèbre Boerhaave a été depuis répété par tous les pathologistes, et c'est qu'en effet, chose qui excitait l'étonnement du commentateur Van-Swiéten, les os, ces parties si sèches, si dures, si dépourvues de vitalité en apparence, éprouvent les mêmes affections que les organes les plus sensibles, les plus vasculaires de l'économie. L'inflammation y est très commune; les simples douleurs (névralgies) s'y font sentir dans les syphilis, et enfin ils peuvent être le siége de toutes les productions accidentelles, de toutes les dégénérescences cancéreuse, fungiforme, tuberculeuse, etc. Voici un exemple assez curieux d'une sorte de transformation que peut subir le tissu osseux, lésion qui, pour n'être pas très rare, est cependant peu connue; je veux parler de la *transformation graisseuse* étudiée récemment par MM. Pétrequin et Socquet dans le mémoire couronné par la Société de médecine de Bordeaux. Le sujet de cette observation est un jeune homme de vingt-quatre ans, lymphatique, qui s'était donné une entorse; les symptômes d'une tumeur blanche, indolente, se manifestèrent; il se forma des fistules; l'amputation sus-malléolaire dut être pratiquée, et le sujet guérit très bien. Le membre enlevé fut examiné avec soin, et on reconnut que tous les os du tarse avaient subi la dégénération graisseuse la mieux caractérisée. Ainsi l'astragale, qui la présentait dans toutes ses parties, avait perdu une partie de sa consistance. Il cédait à une pression légère, et offrait une sensation particulière de mollesse pâteuse; le bistouri le pénétrait avec facilité, et traversait une substance jaunâtre, demi-fluide, suintant par la pression comme des cellules d'une éponge, et tachant le papier à la manière des graisses. Ce fluide demi-transparent permettait à l'œil armé du microscope de distinguer les aréoles du tissu spongieux qui semblait le contenir. En effet, si on l'en exprimait un peu fortement, il ne restait que les débris en partie ramollis des cellules osseuses. Dépouillé de cette graisse par l'ébullition prolongée, l'os présentait une masse élastique, aréolaire, dont les vacuoles très petites étaient formées par une multitude de filaments entrecroisés; il y avait donc ramollissement manifeste de l'os, avec atrophie de la substance osseuse proprement dite, état qui diffère de la carie, dans laquelle l'os n'est pas ramolli, mais friable, et offrant sous l'instrument la sensation d'une véritable crépitation; enfin, c'était bien réellement de la graisse et non du pus qui était

Digitized by Google

déposé dans les cellules. Cette transformation est assurément fort curieuse, et elle n'avait pas encore été si nettement décrite; mais M. Pétrequin a voulu aller plus loin, et donner la symptomatologie et le traitement de cette affection, et nous pensons qu'il n'a pas été aussi heureux dans cette seconde partie de son observation. Il pense qu'on peut distinguer la dégénérescence graisseuse des os à l'absence de douleur et de tuméfaction de l'os, à l'absence de chaleur et d'hémorrhagie à travers les ouvertures fistuleuses, et enfin à la *mollesse* de l'os. Or, ce dernier fait est bien rarement appréciable, car le gonflement des parties molles s'oppose à ce que la consistance des os malades puisse être appréciée. Quant aux caractères négatifs qui précèdent, ils se présentent bien souvent dans les tumeurs blanches scrofuleuses, c'est-à-dire avec tuberculisation des os spongieux. M. Pétrequin reconnait d'ailleurs qu'il y eut *un peu* de douleur. Il se forma des *abcès*, puisqu'il y avait des fistules: or, ces phénomènes sont bien ceux des inflammations chroniques, et qu'on pourrait appeler *froides*, des articulations chez les scrofuleux. C'est ce que j'ai vu maintes et maintes fois, et pourtant il n'y avait pas de dégénération graisseuse. Pour nous, et sans plus de circonlocution, le diagnostic est impossible, les caractères donnés par M. Pétrequin se rencontrant dans d'autres lésions. Nous ne parlons pas du traitement; il est fondé sur l'hypothèse de MM. Dumas, Payen, etc., relative à la formation de la graisse dans l'économie, hypothèse que nous avons déjà tant de fois combattue, et que, nous devons le dire, MM. Pétrequin et Socquet n'acceptent que conditionnellement.

— On sait que la plupart des tissus peuvent être transformés en graisse; que les muscles, surtout ceux qui sont restés longtemps inactifs, subissent quelquefois cette dégénération; que le foie la présente assez fréquemment chez les phthisiques, etc.; mais on s'était moins occupé de celle des artères: c'est cette lacune qu'un médecin anglais, M. Gulliver, a voulu combler. Il a examiné avec beaucoup de soin les dépôts athéromateux et stéatomateux qui se forment entre les tuniques interne et moyenne des artères. Or, ces plaques blanches ou jaune-rougeâtre que l'on rencontre si souvent sous la membrane interne, ne sont autre chose que de la graisse; il en est de même des dépôts dits athéromateux. Enfin, cette matière grasse, constituée ordinairement par de la cholestérine et de l'oléine, quelquefois par de la margarine, se rencontre encore dans les parois artérielles, alors même qu'elles sont ossifiées (*Medico-chir. transact. of London*).

— L'ouverture simultanée d'une artère et d'une grosse veine voi-

Digitized by Google

sine peut amener deux affections différentes : 1° tantôt le passage du sang s'effectue directement de l'artère dans la veine ; celle-ci subit une dilatation formée au voisinage de la plaie, ou bien répartie sur une longueur plus ou moins considérable de la veine blessée et des branches qu'elle reçoit : c'est la *varice anévrismale ;* 2° d'autres fois, il se forme une tumeur que limite le tissu cellulaire voisin, tumeur que pénètre le sang artériel, et qui est semblable à l'anévrisme faux consécutif ; la communication de cette cavité accidentelle avec la veine lui imprime des caractères particuliers : c'est l'*anévrisme varqueux.* Deux formes nouvelles de cette affection déjà anciennement connue ont été décrites, l'une par M. Rodrigue, il y a déjà quelque temps, l'autre tout récemment par M. Bérard. La première étant peu connue, nous la rappellerons ici en quelques mots. Elle consiste dans la production d'un sac anévrismatique placé sur l'artère, et communiquant directement avec ce vaisseau par une ouverture qu'a produite l'instrument vulnérant ; du côté opposé au sac, l'artère présente une seconde plaie qui établit entre elle et la veine une communication immédiate, d'où résulte une varice anévrismale. La seconde espèce d'anévrisme signalée par M. Bérard consiste en une tumeur placée au-devant de la veine. Cette poche, formée aux dépens du tissu cellulaire, communique directement avec la veine, et celle-ci est abouchée avec l'artère par suite d'une seconde plaie adossée à la première. Il résulte de là que le sang artériel ne pénètre dans l'anévrisme consécutif qu'après avoir traversé le canal de la veine. Cette découverte n'est pas de celles qui enrichissent la science ; c'est là un fait rare, exceptionnel, mais dont la portée est assurément très restreinte ; il méritait cependant d'être mentionné.

— Voici encore venir les entozoaires microscopiques. Les cryptogames de M. Gruby empêchaient M. Berger de dormir : aussi a-t-il fait ouvrir un paquet cacheté renfermant la description d'un nouvel animal qui a établi sa demeure dans le cérumen de l'oreille. Cet entozoaire est, dit-on, du genre *tardigrade*, ce qui explique probablement pourquoi il a été si longtemps sans se laisser découvrir. Je fais grâce au lecteur de la description de ce parasite, que l'auteur représente comme très solidement cuirassé. Il vit dans la matière cérumineuse de l'oreille absolument comme le rat de la fable dans son fromage de Hollande ; il y trouve

Le vivre et le couvert : que faut-il davantage ?

..... surtout à un tardigrade microscopique ! Le besoin de cette découverte se faisait vivement sentir, et il était grandement temps que M. Berger la livrât à la publicité ; car M. Gruby, le Christophe

Digitized by Google

Colomb du monde des infiniment petits, venait de publier un mémoire sur les parasites qui vivent dans les follicules sébacées de la peau, et dont quelques auteurs allemands et anglais avaient déjà reconnu l'existence : or, il était bien à craindre que M. Gruby, après avoir épuisé la matière sébacée, ne vînt étendre ses conquêtes jusque dans le cérumen des oreilles. Quant aux animalcules des follicules du nez, vous saurez que l'on en trouve jusqu'à une vingtaine à la fois dans chaque poche glandulaire. Je cherche toujours vainement le côté pratique dans ces recherches : quand on eut découvert l'acarus de la gale, on se mit sur-le-champ en quête des moyens les plus propres à le faire périr, et le soufre fut reconnu comme jouissant de cette propriété à un très haut degré, ce qui fit comprendre la cause du prompt succès de cette substance dans le traitement de la gale. Mais les parasites de M. Gruby et de M. Berger, comment s'en débarrasser?... Avec quel poison doit-on composer les boulettes léthifères qu'il conviendrait de leur donner? On ne nous le dit pas.

— Voici une observation d'anatomie pathologique bien curieuse et qui, si elle était confirmée par les faits, mériterait bien d'être propagée dans notre armée, comme *prophylactique* des coups de sabre et de lance. Il s'agit d'un Arabe Kabyle tué dans un combat, et dont la peau du ventre était si dure, que deux coups de baïonnette donnés sur cette partie avaient glissé comme sur une cuirasse. Cet Arabe s'était ainsi rendu invulnérable sur une portion de son corps, non en se trempant dans l'eau du Styx comme Achille, mais en frottant ces parties avec de l'huile, et les recouvrant de sable très chaud et fréquemment renouvelé. Ce procédé simple et peu coûteux devrait être plus répandu ; c'est là une recette qui l'emporte de beaucoup sur celle du baume de Fier-à-bras conservée par l'illustre chevalier de la Manche. Le baume de Fier-à-bras guérissait instantanément les blessures les plus formidables ; celle de l'Arabe fait mieux encore, elle les prévient. Cette pièce curieuse a été offerte à la Société de médecine de Poitiers par un médecin de l'armée d'Afrique.

IV. *Faits de physiologie pathologique.*

Nous ne reviendrons pas ici sur ce que nous avons dit tant de fois des mécomptes que l'on éprouve quand on veut tirer des conclusions rigoureuses et absolues des expérimentations sur les animaux vivants. Voici encore un fait qui sert de preuve à cette assertion. Dans un travail fort intéressant d'ailleurs, publié il y a quelques années, M. Robert Latour avança que les animaux à sang froid n'étaient pas susceptibles d'éprouver les phénomènes de l'inflammation,

Digitized by Google

et en particulier la suppuration. Ayant répété les expériences de M. Gendrin sur les grenouilles, il lui avait été impossible de constater ce que ce dernier assurait avoir vu, c'est-à-dire l'établissement de la suppuration. Depuis lors, d'autres observations avaient confirmé les résultats de M. R. Latour : or, voici qu'un fait pathologique se trouve en opposition avec ce qu'avait dit M. Latour. M. Lereboullet, savant professeur de Strasbourg, ayant ouvert un caïman à lunettes qui venait de périr dans une ménagerie ambulante, reconnut une perforation intestinale et les traces d'une péritonite aiguë. Rougeur intense de l'intestin, exsudation plastique à la surface séreuse, formation de fausses membranes, sécrétion purulente, rien n'y manquait. Maintenant, ce qui se passe chez un gros reptile est-il applicable à ce qui se passe chez les petits, tels que les grenouilles? Je n'en sais rien, et, précisément, c'est là le grand tort des vivisecteurs, de conclure hardiment de ce qui se passe dans une espèce pendant leurs expérimentations avec ce qui doit se passer dans une autre, ou de ce qu'ils rencontrent sur un petit animal avec ce qui peut avoir lieu chez un plus gros. On est naturellement porté à généraliser, à *formuler des lois*, comme on le dit. Mais malheureusement la nature ne se laisse pas facilement régenter par MM. les savants, et elle s'amuse bien souvent à donner de cruels démentis à leurs assertions les plus tranchantes.

— Dans un premier travail, dont nous avons rendu compte antérieurement, MM. Laveran et Millon ont établi, d'après une série d'intéressantes recherches, que l'économie brûlait les substances qui pouvaient encore s'oxider, et les faisaient passer au degré le plus élevé d'oxidation qu'elles pussent atteindre, absolument comme on peut le faire dans nos laboratoires. Ils ont continué leurs expérimentations sur l'absorption des médicaments, en s'attachant surtout cette fois au mode d'élimination. Leurs études ont porté sur le tartre stibié. Dans une série de cas où les malades avaient pris une fois ou deux au plus du tartre stibié à la dose ordinaire de 1 décigr., ils ont reconnu d'abord que l'antimoine se retrouvait constamment dans les urines. En suivant les diverses phases de son élimination, ils ont constaté que cette élimination se faisait d'une manière intermittente, et que le séjour de cette substance dans l'économie se prolongeait beaucoup au-delà de ce qu'on croit généralement. Chez deux malades, ils l'ont retrouvé vingt-quatre jours après l'administration. Suivant MM. Laveran et Millon, ces intermittences qui ont lieu dans l'élimination de l'antimoine sera plus longue à mesure qu'on s'éloigne davantage du moment de l'administration. L'intervalle, qui ne dépasse pas un, deux, trois jours dans le début, dure six à sept jours lorsque l'ingestion date de huit ou dix jours. Le séjour de l'antimoine est en-

Digitized by Google

core sensiblement prolongé lorsque la dose a été répétée deux fois. C'est dans cette dernière circonstance qu'ils ont constaté la présence du métal après vingt-quatre jours. Le fait de l'intermittence, disent ces auteurs, semble avoir quelque analogie avec la marche intermittente toute parallèle de plusieurs phénomènes fréquents en pathologie et encore fort obscurs. Ils se proposent de se livrer à de sérieuses recherches pour appuyer ce rapprochement sur autre chose que des présomptions et des *à priori*.

— M. Bouisson, de Montpellier, dont nous connaissons les travaux relatifs à la bile et à l'appareil biliaire, est venu lire à l'Académie de médecine un mémoire sur la *lymphe*, considérée à l'état pathologique. Ses observations ont été faites surtout dans des cas d'inflammation, et il a reconnu que quand un organe éprouve un afflux sanguin de nature phlegmasique, la lymphe contenue dans les vaisseaux lymphatiques qui en partent éprouve de notables modifications. Elle admet la matière colorante rouge du sang et se charge de fibrine ; elle augmente aussi très notablement de quantité. De là le gonflement des ganglions auxquels aboutit sa lymphe ; de là les dépôts plastiques qui ont lieu dans les voies qu'elle parcourt, dépôts qui entraînent parfois des oblitérations.

La lymphe peut se mêler avec divers fluides de l'économie, le sang, la bile, l'urine, le lait, etc. ; de là autant de catégories différentes établies par M. Bouisson. Ce pathologiste cite aussi plusieurs cas d'altération évidente de la lymphe dans le cancer, la mélanose, etc. De ces diverses lésions, on pourra tirer quelques conséquences pratiques, si l'on songe aux effets que les grands agents thérapeutiques, les saignées, les purgatifs, etc., exercent sur l'absorption, et par conséquent sur la lymphe. M. Bouisson, dans ses divers travaux, nous paraît, comme MM. Laveran et Millon, avoir compris le véritable rôle que la chimie peut jouer dans la pathologie : c'est un moyen d'investigation, et non d'explication, pour les phénomènes de l'économie vivante.

— Depuis longtemps il est noté dans les traités de chirurgie que l'état de grossesse est quelquefois un obstacle à la consolidation des fractures. Ce travail qui se fait dans l'utérus détourne-t-il au profit de l'enfant la puissance formatrice, le *nisus* nécessaire à la sécrétion du cal, ou bien le phosphate calcaire serait-il employé à l'ossification du nouvel être, et non à la réparation des désordres accidentels survenus dans le système osseux de la mère? Nos tendances vitalistes ne nous permettent pas d'hésiter entre ces deux hypothèses ; nous choisissons la première, et nous apporterons pour preuve l'observation suivante, qui prouve en même temps la réalité de l'influence dont nous parlions en commençant ce paragraphe.

Digitized by Google

Une paysanne de vingt-cinq ans, vigoureuse, et enceinte de *deux mois* à *deux mois et demi*, eut le bras droit fracturé en deux endroits par le passage d'une roue de voiture. Au bout de six semaines le cal était sans consistance. Un appareil dextriné fut appliqué toutes les six semaines, et la réunion n'eut lieu qu'un mois après l'accouchement. M. Lepiez, habile chirurgien de Saint-Germain-en-Laye, auteur de cette observation, se demande si pendant la gestation le phosphate calcaire ne serait pas entièrement employé au développement osseux du fœtus. Or, tout le monde sait qu'au deuxième mois le travail d'ossification est à peine commencé, et que l'enfant demande alors si peu de sels calcaires qu'il en resterait et au-delà pour suffire aux besoins de la consolidation du cal. Enfin, disons en terminant que la nature est plus avare de ses forces que des matériaux qu'elle emploie.

Mais est-ce à dire pour cela que tous les accidents qui arrivent dans l'économie tiennent uniquement à des lésions fonctionnelles? Non, assurément; la matière, en tant que matière, peut aussi jouer son rôle. Voici à cet égard quelques observations recueillies par le docteur Parant, de Toulouse, qui méritent de fixer l'attention. Il s'agit des inconvénients que peut occasionner la guérison rapide des tumeurs variqueuses des jambes. Si, par la compression ou la ligature, on vient à exprimer le sang contenu dans les veines énormément dilatées d'un membre, ce fluide venant à refluer dans le torrent circulatoire l'engorge et peut occasionner de graves désordres du côté des principaux viscères. M. Parant en cite trois cas très curieux. Dans les deux premiers, il s'agit de personnes très avancées en âge (soixante-quinze et quatre-vingt-sept ans), et affectées de varices très considérables, qui, ayant employé la compression, n'ont pas tardé à éprouver une congestion pulmonaire et une pneumonie promptement mortelle. Le troisième est beaucoup plus concluant. Un portefaix, âgé de soixante-six ans, tourmenté de varices, emploie la compression : aussitôt vertiges, céphalalgie, épistaxis, malaise, palpitations, état pléthorique qui est soulagé par une saignée, mais qui reparaît bientôt; enfin, par le conseil de M. Parant, il quitte son bandage : les veines se gonflent de nouveau, et dès ce moment tout appareil morbide disparaît entièrement. Lorsqu'à la suite de la guérison d'un ulcère aux jambes il survient des étouffements, de la céphalalgie, etc., on peut, on doit alors accuser une action vitale; l'irritation habituelle qui existait aux jambes s'est reportée ailleurs ; mais ici c'est bien le trop-plein du sang qui, renfermé dans les veines dilatées, comme dans un véritable *diverti-*

Digitized by Google

culum, détermine la pléthore et toutes ses conséquences quand il vient à être réintégré dans le reste du système circulatoire.

V. *Faits de pathologie interne.*

Dans l'impossibilité où nous sommes, faute d'espace, de donner une analyse détaillée et une appréciation raisonnée des travaux relatifs à la médecine publiés en 1845, nous nous bornerons à une indication très sommaire des résultats les plus marquants et des faits les plus curieux.

Et d'abord, pour ne pas multiplier inutilement les divisions, nous parlerons de quelques questions relatives à l'hygiène, et qui serviront en quelque sorte de transition.

M. Mélier a présenté à l'Académie de médecine un rapport officiel sur la santé des ouvriers qui manipulent le tabac. Ce travail, élaboré avec soin, a soulevé une discussion qui aurait pu offrir beaucoup d'intérêt, mais qui a avorté faute de juges compétents dans la question. La fabrication du tabac peut-elle causer des maladies? Ramazzini la croit très dangereuse, et Parent-Duchâtelet, dont on connaît l'optimisme à l'égard des professions insalubres, la regarde comme parfaitement innocente; d'autres sont allés plus loin : ils ont dit que les émanations de tabac pouvaient être un préservatif, voire un remède contre plusieurs maladies, la phthisie en particulier. Or, dans tous les cas, la chose méritait bien d'être examinée, et c'est ce qu'a fait M. Mélier. Malgré les grandes améliorations introduites dans les manufactures, les ouvriers sont cependant encore exposés à l'action de la nicotine, poison énergique dont ils éprouvent assez souvent la pernicieuse influence. Céphalalgie plus ou moins intense, maux de cœur, nausées, anorexie, insomnie, diarrhée, tels sont les symptômes qui annoncent un commencement d'intoxication : l'ouvrier doit alors suspendre son travail, et il est remis au bout de huit à quinze jours. Cette même influence se manifeste encore par des effets consécutifs qui se révèlent par une altération particulière de la couleur du visage, qui prend une teinte grisâtre. M. Mélier croit pouvoir attribuer ce phénomène, assez rare d'ailleurs, à l'absorption des principes du tabac, qui détermine une sorte de cachexie laquelle est combattue très avantageusement par les ferrugineux. Il n'y aurait donc pas là une simple coloration due à la pénétration du derme par les molécules du tabac, comme certaines personnes paraissent le croire. La preuve qu'il n'en est pas ainsi, c'est que tous les ouvriers ne présentent pas la teinte grise, et qu'elle cède à l'emploi d'une médication appropriée,

Digitized by Google

comme nous venons de le dire. L'urine des sujets ainsi affectés a été analysée par M. Félix Boudet, et tout porte à croire qu'elle contient de la nicotine.

Relativement à l'influence favorable que l'on dit avoir été exercée sur plusieurs maladies, les faits ne sont pas assez nombreux pour que l'on puisse se prononcer d'une manière certaine. Cependant il faut noter que les douleurs rhumatismales sont très notablement soulagées par les fomentations, ou par les cataplasmes faits avec la décoction de tabac. D'après quelques documents, cette même plante aurait préservé de certaines épidémies ; c'est ainsi qu'à Tonnains la suette miliaire aurait épargné presque complétement les ouvriers de la manufacture qui se trouve dans cette ville; il aurait une influence manifeste pour empêcher le développement des fièvres intermittentes; enfin, on assure qu'il prévient la contagion psorique, probablement en tuant l'*acarus*. Quant à la phthisie, ses effets ne sont malheureusement pas aussi avantageux qu'on l'avait prétendu. M. Mèlier a voulu étudier cette question à fond, et il n'a trouvé aucune preuve en faveur de la préservation, tandis qu'il en a rencontré bon nombre de contraires.

L'action avantageuse du tabac dans les rhumatismes a été attribuée par quelques personnes à l'ammoniaque qui émane de cette plante; mais M. Mêlier fait observer qu'en outre de l'ammoniaque il se dégage un ou plusieurs autres gaz, entre autres de l'acide acétique; l'action est donc complexe.

— On s'est beaucoup préoccupé des accidents si nombreux et si graves qu'occasionne la manipulation des préparations de plomb; des traités importants (celui de M. Tanquerel des Planches) ont été publiés sur cette matière; mais on a généralement négligé les effets du cuivre. Les auteurs cependant parlent de la colique de cuivre qui attaque parfois les fondeurs, les fabricants d'instruments de physique, etc., et donnent surtout pour caractère différentiel de cette colique et de celle de plomb, la diarrhée qui existe dans le premier cas, tandis qu'il y a constipation opiniâtre dans le second. M. le docteur Blandet vient de reprendre cette intéressante question d'hygiène. La colique de cuivre n'est pas très commune dans les hôpitaux, parce qu'elle n'est pas habituellement assez grave pour obliger les ouvriers d'aller y demander des secours. Tout au plus les oblige-t-elle de suspendre pendant quelques jours leurs occupations, mais en réalité elle est très fréquente. Elle reconnait deux causes, la malpropreté d'abord, et ensuite l'inspiration des poussières cuivreuses. La colique de cuivre est caractérisée par des douleurs très vives dans le ventre, et que la pression exaspère; le plus

Digitized by Google

ordinairement il y a de la diarrhée, et le malade rend des matières vertes dans lesquelles M. Blandet a pu constater l'existence du cuivre; il y a parfois des vomissements et même un flux sanguin, mais cela est assez rare. La durée est de vingt-quatre à quarante-huit heures, rarement plus; du reste, la terminaison est toujours favorable, et jamais on n'observe ces formidables lésions du côté du système nerveux si communes dans les affections saturnines. Les récidives sont assez fréquentes; mais souvent l'ouvrier finit par s'acclimater en quelque sorte, et il a beau s'exposer aux causes de la maladie, il y demeure réfractaire; d'autres sont obligés de changer de profession. Le traitement est essentiellement antiphlogistique: du lait, de l'albumine sucrée, des cataplasmes laudanisés, suffisent pour faire disparaître tous les accidents. Quant aux moyens hygiéniques, ils ressortent évidemment des causes elles-mêmes.

— Le même docteur Blandet a signalé une affection qui se montre parfois chez les fondeurs en cuivre, et qu'il attribue à la volatilisation du zinc; elle consiste dans un état de malaise général, avec courbature, oppression, céphalalgie, anorexie, envies de vomir, frissons, tremblement, etc.; cet état ne dure que pendant une nuit, le lendemain tout a disparu, il ne reste qu'un peu de fatigue. Cette maladie, peu grave en elle-même, le devient par la fréquence de ses récidives. Les fondeurs deviennent asthmatiques de très bonne heure, les purgatifs paraissent préserver de ces accidents. On comprend tout ce qu'offrent d'important ces considérations sur l'hygiène des professions. Nous ne saurions trop engager les médecins à étudier les questions d'un intérêt tout pratique; c'est là de la véritable philanthropie.

— On doit à M. le docteur Michel, médecin à Barbantane, des études analogues sur une maladie non encore décrite qui affecte les cultivateurs lors de la récolte des cannes de Provence. Tant que la plante conserve son vernis brillant et son poli, elle est inoffensive; mais dès que l'écorce s'est désorganisée, que l'espèce d'émail qui la tapisse s'est détaché, elle se recouvre alors d'une poussière noirâtre excessivement délétère. C'est ce détritus qui, emporté par les vents et frappant les cultivateurs occupés à récolter ces cannes, détermine les accidents signalés par M. le docteur Michel. Il se manifeste une céphalalgie intense; la face et la tête se tuméfient énormément; il se forme des vésicules comme dans l'érysipèle; si la poussière a été avalée, on voit apparaître des symptômes de gastro-entérite aiguë; en un mot, un véritable empoisonnement. Mais le phénomène le plus remarquable est celui

Digitized by Google

qui se passe du côté de l'appareil génital. Ces organes deviennent le siége d'une turgescence inflammatoire ; chez l'homme, il y a satyriasis, avec émission involontaire de sperme ; chez les femmes, nymphomanie, avec retour des menstrues ; vers la fin, il y a desquamation de l'épiderme.

Les bains tièdes, des onctions avec un liniment d'huile d'olive camphrée-opiacée, la limonade pour boisson, tels sont les antiphlogistiques qui ont le mieux réussi à M. Michel pour combattre les phénomènes inflammatoires ; les accidents de gastro-entérite ont cédé aux vomitifs et aux purgatifs. M. Michel, sans apporter en faveur de son opinion d'autres preuves que l'analogie, suppose que l'altération de la canne est due à la présence d'un cryptogame, comme dans l'ergotisme du seigle. Quant à la maladie elle-même, il lui impose le nom de *donax satyriasis*.

— L'ictère, étant caractérisé par une teinte jaune des téguments qui commence ordinairement par les yeux, n'est presque jamais difficile à reconnaître. Cependant, comme, dans certains cas exceptionnels ou compliqués, le diagnostic pourrait être douteux, il est bon de mentionner un signe qui serait pathognomonique, suivant M. le docteur J. de Lonjon. Ce signe consiste dans une coloration jaune qui occupe le voile du palais, où elle s'offre *constamment* et avec une teinte uniforme foncée et tranchant vivement sur la couleur des parties voisines. Ce phénomène s'est montré à M. de Lonjon dans tous les cas et dans toutes les variétés d'ictère les plus légères. Ce signe est-il réellement pathognomonique de l'*ictère*, comme le veut le médecin que nous venons de nommer? Il sera plus que permis d'en douter si nous observons que d'après lui-même il se rencontre dans les cas de cachexie cancéreuse, où la peau offre une teinte jaune-paille, à la suite des fièvres intermittentes, etc. Or, dans ces cas, y a-t-il ictère proprement dit? je ne le pense pas. La couleur cachectique n'est pas celle de l'ictère, elle ne l'atteint jamais ; la coloration jaune du voile du palais se rencontrant dans toutes les formes de coloration jaune de la peau, perd donc beaucoup de sa valeur.

— A une époque où la science du diagnostic est poussée si loin, où le praticien appelle à son aide le secours de tous les instruments que peut fournir la physique, il ne faut pas être surpris de voir plusieurs médecins se disputer l'honneur d'avoir les premiers employé le diapason pour reconnaître certaines maladies. M. Despretz avait lu à l'Académie des sciences un mémoire sur l'acoustique dans lequel il parlait des applications possibles de cet instrument pour reconnaître certaines maladies de l'oreille. Les réclamations de priorité

Digitized by Google

ont surgi aussitôt de toutes parts. M. A. Latour a rappelé que dès 1843 il avait conseillé l'emploi du diapason dans les affections de poitrine, les vibrations de l'instrument posé sur les parois du thorax étant plus ou moins sonores, suivant que les poumons sont plus ou moins perméables à l'air. D'un autre côté, M. Bonnafont a pris date pour 1832, époque à laquelle il a fait une série d'expériences sur la faculté qu'ont les personnes affectées de surdité d'entendre les différentes notes qu'on leur fait percevoir au moyen de diapasons appliqués sur les différentes parties du crâne. M. Vidal (de Cassis) s'est aussi mêlé de la partie; Dieu veuille que les sourds s'en trouvent bien!

— Tout le monde connaît les opinions de M. Piorry sur le rôle que joue la rate dans la production des fièvres intermittentes, et sur la faculté miraculeuse dont jouit le sulfate de quinine de faire fondre en quelques instants des engorgements très considérables de l'organe splénique, ou, pour employer le langage de l'auteur, des hypersplénotrophies. Voici comment s'y prend M. Piorry pour constater le phénomène : avec son plessimètre, il circonscrit la rate, puis il fait avaler au malade une solution de quelques grains de sulfate de quinine, et aussitôt il percute de nouveau, et la rate, en moins de temps qu'il ne m'en a fallu pour vous raconter ces manœuvres, a repris ou à peu près les dimensions normales. Certes, c'est là un bel effet du sel de quinine; mais voici que M. Gourand vient renverser le miracle; il prétend que le liquide qui sert de véhicule au sulfate de quinine n'est pas plutôt amené dans l'estomac du malade, nécessairement à jeun, qu'il se produit un dégagement de gaz si considérable, que le ventricule dilaté vient recouvrir la rate, et par sa sonorité masque celle-ci que l'on croit disparue. Les médecins en général n'aiment pas la contrariété, et M. Piorry en particulier moins que personne : aussi répondit-il, et vivement; il affirma que la rate étant tenue en quelque sorte embrassée par les mains appliquées profondément sur les parois de l'abdomen, on la sentait fuir et se rétrécir aussitôt que le sulfate avait pénétré dans l'estomac; M. Gourand répliqua qu'il ne pouvait arriver à ce résultat... *Adhuc sub judice lis est;* mais la fonte de la rate en quelques secondes me paraît bien difficile à croire!...

— Nous parlions au commencement de cette année d'une maladie particulière décrite pour la première fois par M. Decrest, et consistant dans une production osseuse à la surface interne du crâne chez les nouvelles accouchées. Voici maintenant une nouvelle affection qui, elle, porte sur les enfants nouveau-nés, et attaque aussi le crâne : seulement, au lieu d'amener une exubérance dans la nutri-

Digitized by Google

tion des os du crâne, elle consiste dans un ramollissement, un amincissement de ceux-ci, et plus particulièrement de l'occipital. C'est un médecin allemand, le docteur Elsaesser, qui nous a fait connaître cette maladie dans un travail spécial. Quand elle existe, et sa fréquence est encore assez grande, le crâne est mou et se coupe facilement; le tissu osseux est devenu flexible, poreux; en même temps à la partie postérieure du crâne, on trouve des parties au niveau desquelles la substance osseuse s'est amincie et raréfiée, et peut même manquer entièrement. Les os du crâne sont alors flexibles, élastiques comme du parchemin. Quand il y a perte de substance, on sent distinctement les trous dans l'épaisseur de cette substance élastique. Ces trous sont parfois fort nombreux; M. Elsaesser en a compté jusqu'à trente sur un seul crâne. Cette affection se montre plus particulièrement chez des enfants faibles, mal nourris; elle est caractérisée par de l'insomnie, de l'agitation, un état particulier d'excitation du système nerveux; il y a de la fièvre, souvent de la diarrhée. Enfin des convulsions surviennent (quinze fois sur vingt-neuf) et (dix fois sur quatorze) elles peuvent causer la mort. A l'autopsie, on trouve ordinairement alors un état de congestion ou d'inflammation des enveloppes du cerveau et de la moelle épinière. Relativement au traitement, M. Elsaesser insiste beaucoup sur l'emploi des oreillers de crin, des moyens hygiéniques fortifiants et des ferrugineux.

C'est aux médecins en position de vérifier les résultats obtenus par l'auteur allemand qu'il convient de les confirmer ou de les infirmer. Jusque là, nous ne pouvons qu'applaudir à l'esprit d'analyse rigoureuse et sévère dans lequel le travail de M. Elsaesser a été conçu et exécuté.

(*La fin au prochaiu numéro.*)

Digitized by Google

TABLE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LE XXIIIe VOLUME

DE LA

REVUE SCIENTIFIQUE ET INDUSTRIELLE.

Numéro d'octobre.

Recherches sur le genre méthol, par M. Gerhardt. 5
Recherches sur l'acide anisique et ses dérivés, par M. Cahours. 13
Recherches sur la salicine, par M. Piria. 21
Recherches sur les éthers chlorés, par M. Malaguti. 38
Sur l'acide lactamique et l'acide tartramique, par M. Laurent. 43
Analyse chimique de la lecanora parella. 45
Nouveau produit de décomposition de l'urée, par MM. Liebig et Wœhler. 53
De l'action du chlore sur l'acide cinnamique, par M. Stenhouse. 54
Sur les combinaisons de la fécule avec l'acide sulfurique, par M. Fehling. 56
Sur les matières cireuses contenues dans les plantes, par Mulder. 60
Méthode d'analyse de cendres de végétaux, par MM. Frésénius et Will. 61
Analyse des cendres de tabacs de Hongrie, par Will et Frésénius. 66
Analyses de cendres végétales. 72
Analyse de cendres de vignes et de feuilles de maïs, par Strnshauer. 75
Analyses de bois et d'écorces d'orme, de cerisier, de chêne, de sapan. 76
Analyses de garances (rubia tinctoria). 77
Analyses de plantes marines, par Goedechens. 79
Analyse des cendres de conium maculatum et de digitalis purpurea, par Wrightson. 80
Observations sur l'analyse des cendres végétales, par Erdmann. 81
Sur l'acide contenu dans l'absinthe (artemisia absinthium), par Luck. 83
Sur quelques matières contenues dans la racine d'aspidium felix mas, par Luck. 84
Notice sur la bogbutter (beurre de Bog), par Luck. 87
Sur l'huile de succin, par Dœpping. 88
Recherches sur les sels et la densité des urines chez l'homme sain, par M. Henri Chambert, chirurgien-élève, préparateur de chimie à l'hôpital militaire du Val-de-Grâce. 89
De la vinification, par M. Delarue, membre du comité central, de l'Académie des sciences de Dijon, secrétaire général de la 4e session du congrès des vignerons, etc. 104
Mémoire sur la télégraphie électrique (suite). 123
Congrès médical. 160

Digitized by Google

Numéro de novembre.

Notice sur plusieurs minerais de Norwége, par Scheerer. 187
Recherches sur l'acide camphoramique, la camphonimide, par Laurent. 197
Sur une réaction facile pour reconnaître le benzol, par Hofmann. 201
Composition de l'urine de tortue, par M. Marchand. 205
Analyse de guano, par M. Kersten. 205
Analyses du guano d'Afrique, par MM. Francis, Ure et Teschemachen. 206
Sur la composition de différentes espèces de guano d'Amérique, par Bentham Smith. 307
Sur l'hématine privée du fer, par Mulder. 210
Analyse de dents fossiles du rhinocéros minutus, par Meyer. 212
Sur l'acide bézoarique, par Merklein et Woehler. 212
Note sur les phénomènes que peuvent présenter les arbres soumis à l'influence d'un nuage chargé d'une puissante tension électrique, par Pelletier fils. 219
Polarisation de la lumière. — Présence de faisceaux colorés, par M. Moignot. 223
Recherches sur une nouvelle série d'acides formés d'oxigène, de soufre, d'hydrogène et d'azote, par M. E. Frémy. 229
Du congrès médical. 305
Du prix courant de M. Ménier à propos du congrès médical. 307
Prix courant, pour l'année scolaire 1846, des matières premières en produits chimiques nécessaires aux universités, colléges, écoles et pensions de l'Université. 309
Sur les combinaisons du bismuth, par Arppe. 161
Recherches sur quelques composés naturels et artificiels de l'acide phosphorique, par Rammelsberg. 164
Sur quelques sels doubles à bases d'oxides mercureux et mercurique, par Th. Brooks. 177
Notices sur quelques sels de lithine, par Rammelsberg. 179
Sue le xanthokon, par MM. Breithaupt et Plattner. 183
Sur la composition de la kyrosite, par Scheidhauer. 185
Sur la phosphorescence du diamant, par P. Reiss. 185
Sur la forme cristalline et la composition de la géokronite du val di Castelnal, en Toscane, par Kerndt. 186

Numéro de décembre.

A nos abonnés. 317
Lettre de M. Moigno à M. Quesneville. 319
Moyen d'utiliser les mines riches en cendres pour le chauffage des locomotives, par Erdmann. 324
Analyses de quelques houilles et lignites de Saxe et de Bohême, par Kottig. 322
Sur le cuivrage du fer et du zinc sans l'emploi du cyanure de potassium, par MM. Elsner et Philipp. 326
Sur une bonne réserve pour la dorure et l'argenture galvanique, par M. Elsner. 327
Observations pratiques sur le daguerréotype, par M. Knorz. 328
Appareil de Natterer pour la préparation de l'acide carbonique liquide et solide, et du protoxide d'azote liquide. 341
Sur la proportion de sucre renfermée dans la betterave de Sibérie, par Hermann. 347
Sur le sucre des eucalyptus, par Mudie. 348
Combinaisons de l'urée avec les sels métalliques, par Werther. 319
Action de l'acide sulfurique concentré sur la fécule, par Kalinowsky. 353
Sur l'oxidation de la gélatine par l'acide chromique, par Marchand. 356

Digitized by Google

Sur les acides volatils du fromage, par Iljenko et Laskowski. 358
Sur les acides volatils de la racine d'angelica officinalis, par Meyer et Zeuner. 360
Sur le saccarit, par Glocker. 363
Sur la smélite, par Glocker. 365
Analyse d'une eau minérale de Zwickau, par Kersten. 367
De l'asphalte de l'île de Brazza, en Dalmatie, par Kersten. 368
Notice sur quelques minerais de la Norwége, par Scheerer. 370
Sur la diminution de densité qu'éprouve la pâte de porcelaine pendant la calcination, malgré la diminution de volume, par G. Rose. 473
Sur la composition de la hercinite, par B. Quadrat. 376
Analyse de l'eau minérale de Billin (source de Joseph), par Redtenbacher. 377
Sur le pouvoir absorbant du sang relativement à l'oxigène, par M. Gustave Magnus. 379
Expériences et observations sur la lumière invisible du professeur Moser, par le docteur Erwin Waidele, de Vienne. 401
M. Gerhardt et la chimie organique, par M. J. Liebig. Traduit par M. Jourdan. 422
I. *Faits d'anatomie.* — Nerfs des membranes séreuses. — Structure des intestins. — Formation de la cellule organique. — II. *Faits de physiologie.* — Recherches sur les phénomènes de la digestion, rôle de la salive et du suc pancréatique, suc gastrique. — Nutrition, formation de la graisse. — Sécrétions, lait et urine. — Locomotion, son état après la section des parties molles de la nuque. — Innervation, substitutions nerveuses, rétablissements de la sensibilité dans les lambeaux antoplastiques, fonction de système ganglionnaire, rapport du volume de l'encéphale avec l'intelligence. — Respiration, influence des mouvements sur la respiration. — III. *Faits d'anatomie pathologique.* — Accumulation du charbon dans les poumons des vieillards, transformation graisseuse des os et des artères. — Anévrisme artériso-veineux. — Animaux microscopiques de MM. Gruby et Berger. — Procédé pour la rendre invulnérable. — IV. *Faits de physiologie pathologique.* — Possibilité de l'inflammation chez les animaux à sang froid. — Absorption et élimination des médicaments. — De la lymphe à l'état pathologique. — Influence de la grossesse sur la formation du cal. — Dangers de la guérison des varices. — V. *Faits de pathologie interne.* — Maladies des ouvriers qui fabriquent le tabac. — Maladies des ouvriers qui fabriquent le cuivre. — Maladie causée par la canne de Provence. — Coloration du voile du palais dans l'ictère. — Du diapason comme moyen de diagnostic. — Action du sulfate de quinine sur la rate. — Ramollissement de l'occipus chez les enfants nouveau-nés. 440

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google